

POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

Publication number: JP10123703 (A)

Publication date: 1998-05-15

Inventor(s): UENISHI KAZUYA; AOSO TOSHIKI; SATO KENICHIRO; KODAMA KUNIHICO +

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD +

Classification:

- **international:** **G03F7/004; G03F7/00; G03F7/039; H01L21/027; G03F7/004; G03F7/00; G03F7/039; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/004; G03F7/00; G03F7/004; G03F7/039; H01L21/027**

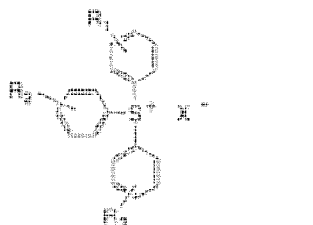
- **European:**

Application number: JP19960276565 19961018

Priority number(s): JP19960276565 19961018

Abstract of JP 10123703 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the sensitivity, to ensure a high resolving power and to form a superior resist pattern by using a specified compd. generating sulfonic acid and an org. basic compd. in a specified ratio. **SOLUTION:** This photosensitive compsn. contains an org. basic compd., a compd. represented by formula I or II and generating sulfonic acid when irradiated with active light or radiation and a resin having groups which are decomposed by the action of the acid and increase solubility in an alkali developer. The molar ratio of the compd. represented by the formula I or II to the org. basic compd. is 2.5-30.0. In the formulae I, II, each of R1 -R5 is H, an alkyl, etc., R6 is an alkyl or aryl and X<-> is benzenesulfonic acid, naphthalenesulfonic acid, etc., having one or more groups such as a branched or cyclic 8C alkyl and alkoxy.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-123703

(43)公開日 平成10年(1998) 5月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004 5 0 3 A
	5 0 1	5 0 1
7/00	5 0 3	7/00 5 0 3
7/039	6 0 1	7/039 6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 65 頁)		

(21)出願番号 特願平8-276565

(22)出願日 平成8年(1996)10月18日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 上西 一也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57)【要約】

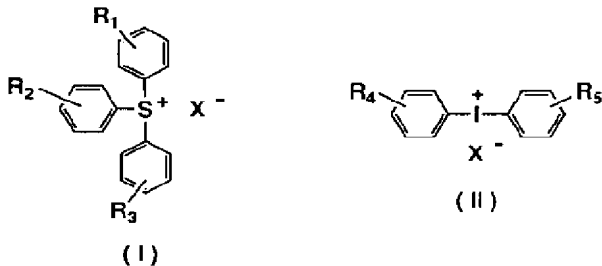
【課題】 光分解効率が大きく、従って感度が高く、高い解像力を有し、優れたレジストパターンが得られ、露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りが生じることのないポジ型感光性組成物を提供すること。

【解決手段】 (A)有機塩基性化合物、(B)活性光線または放射線の照射により、スルホン酸を発生する特定の化合物、及び酸分解性基を有する樹脂を含有し、且つ前記(B)の化合物と(A)の組成物中の含有モル比〔(B)/(A)〕が2.5~30.0であるポジ型感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)有機塩基性化合物、(B)活性光線または放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式(I)または(II)で表される化合物、及び
(C)酸的作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂を含有し、且つ前記(B)の化合物と(A)の有機塩基性化合物の組成物中の含有モル比〔(B)/(A)〕が、2.5～30.0であることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【化1】



式中、 $R_1 \sim R_5$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_6$ 基を示す。 R_6 はアルキル基、又はアリール基を示す。 X^- は、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4～7個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1～3個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【請求項2】 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸的作用により増大する、分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項3】 水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項4】 前記(C)の樹脂が、部分的にアセタール基で保護されたポリ-p-ヒドロキシスチレンであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項5】 前記部分的にアセタール基で保護されたポリ-p-ヒドロキシスチレンが架橋構造を含むことを特徴とする請求項4に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項6】 (A)有機塩基性化合物、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸的作用により増大する、分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、及び(B)活性光線または放射線の照射により、

スルホン酸を発生する前記請求項1に記載の一般式

(I)または(II)で表される化合物を含有し、且つ前記(B)の化合物と(A)の有機塩基性化合物の組成物中の含有モル比〔(B)/(A)〕が、2.5～30.0であることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」として米国特許第3,666,473号、米国特許第4,115,128号及び米国特許第4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾールホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィ」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS出版、No. 2, 19号、p112～121)に記載されている。このような基本的にノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトレジストは、ノボラック樹脂がプラズマエッチングに対して高い耐性を与え、ナフトキノンジアジド化合物は溶解阻止剤として作用する。そして、ナフトキノンジアジドは光照射を受けるとカルボン酸を生じることにより溶解阻止能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高めるという特性を持つ。

【0003】これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、0.8 μ m～2 μ m程度までの線幅加工に於いては十分な成果をおさめてきた。しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。この必要な解像力を達成するためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArFなど)が検討されるまでになってきている。従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパーのついた

パターンしか得られない。

【0004】このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0005】このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO、N-アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0006】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sci., 23 巻、1012頁（1983）；ACS. Sym. 242 巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules, 21 巻、1475頁（1988）；SPIE, 920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド／ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV 領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0007】上記ポジ型化学増幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させ

て、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0008】ここで、上記のようなポジ型化学増幅レジストにおいて用いられる光酸発生剤については、N-イミドスルホネート、N-オキシムスルホネート、o-ニトロベンジルスルホネート、ピロガロールのトリスメタンスルホネート等が知られているが、光分解効率が大きく画像形成性が優れるものとして、代表的には特開昭59-45439号、Polym. Eng. Sci., 23, 1012 (1983) 等に記載されたスルホニウム、ヨードニウムのPF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻等の過フルオロロイス酸塩が使用されてきた。しかしながら半導体用レジスト材料に用いる場合、該光酸発生剤の対アニオンからのリン、砒素、アンチモン等の汚染が問題であった。

【0009】そこでこれらの汚染がないスルホニウム、ヨードニウム化合物として、特開昭63-27829号、特開平2-25850号、特開平2-150848号、特開平5-134414号、特開平5-232705号等に記載されたトリフルオロメタンスルホン酸アニオンを対アニオンとする塩が使用されている。但しこの化合物の場合、露光により発生するトリフルオロメタンスルホン酸のレジスト膜中での拡散性が大きい為、露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りが生じるという問題があった。

【0010】またスルホニウム、ヨードニウムの別の対アニオンとして、トルエンスルホン酸アニオンの使用が特開平2-25850号、特開平2-150848号、特開平6-43653号、特開平6-123972号等に記載されているが、通常使用するレジスト溶剤への溶解性が十分でなく、その添加量が制限される為、結果として感度の点で問題があった。また、溶剤溶解性も向上させるという観点から直鎖のアルキル基、アルコキシ基を1個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のスルホニウム、ヨードニウム塩が、特開平6-199770号公報に記載されている。しかし、この場合においても発生した酸のレジスト膜中での拡散性の低減が十分でなく、露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りが生じる問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記従来技術の課題を解決することであり、詳しくは光分解効率が大きく、従って感度が高く、高い解像力を有し、優れたレジストパターンが得られ、露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りが生じることのないポジ型感光性組成物を提供することである。

【0012】

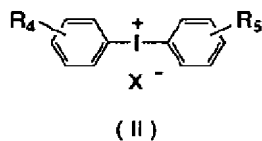
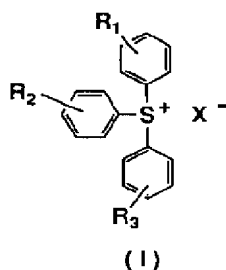
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が、ポジ型化学増幅系において、下記のスルホン酸を発生する特定

の化合物と有機塩基性化合物を特定の比率で用いることで達成されることを見いだした。即ち、本発明は下記構成である。

(1) (A) 有機塩基性化合物、(B) 活性光線または放射線の照射により、スルホン酸を発生する下記一般式(I)または(II)で表される化合物、及び(C) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂を含有し、且つ前記(B)の化合物と(A)の有機塩基性化合物の組成物中の含有モル比〔(B)/(A)〕が、2.5~30.0であることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0013】

【化2】



【0014】式中、 $R_1 \sim R_5$ は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は $-S-R_6$ 基を示す。 R_6 はアルキル基、又はアリール基を示す。 X^- は、分岐状又は環状の炭素数8個以上のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも1個有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4~7個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも2個有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1~3個のアルキル基及びアルコキシ基の群の中から選ばれる基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを示す。

【0015】(2) 酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性組成物。

(3) 水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を含有することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型感光性組成物。

(4) 前記(C)の樹脂が、部分的にアセタール基で保護されたポリ-p-ヒドロキシスチレンであることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれか1つに記載のポジ型感光性組成物。

(5) 前記部分的にアセタール基で保護されたポリ-p-ヒドロキシスチレンが架橋構造を含むことを特徴とする上記(4)に記載のポジ型感光性組成物。

【0016】(6) (A) 有機塩基性化合物、酸によ

り分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、及び(B) 活性光線または放射線の照射により、スルホン酸を発生する上記(1)に記載の一般式(I)または(II)で表される化合物を含有し、且つ前記(B)の化合物と(A)の有機塩基性化合物の組成物中の含有モル比〔(B)/(A)〕が、2.5~30.0であることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0017】上記のように、光酸発生剤として上記一般式(I)又は(II)で表される化合物と有機塩基性化合物を特定の比率で用いることにより、化学増幅型レジストにおいて、見事に露光後加熱処理までの経時での問題が解決され、感度、解像力が良好となり、優れたレジストパターンが得られた。

【0018】

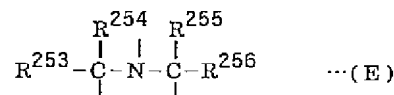
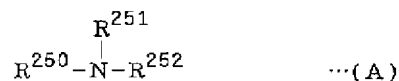
【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(A) 有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

【0019】

【化3】



【0020】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシアルキル基又は炭素数6~20個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{254} と R^{255} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数1~6個のアルキル基を表す。

【0021】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる

化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0022】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0023】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0024】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。光酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、

(光酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=

2.5~30.0

である。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下し、また、30.0を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りが大きくなり、解像力も低下する。(光酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは3.0~25.0、更に好ましくは5.0~20.0である。

【0025】(B)一般式(I)又は(II)で表される光酸発生剤

前記一般式(I)又は(II)における、 $R_1 \sim R_6$ のアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。

【0026】置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。本発明で使用される一般式(I)又は(II)で表わされるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン、 X^- として、分岐状又は環状の炭素数8個以上、好ましくは10個以上のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも1個以上有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4~7個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも2個以上有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1~3個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。これにより露光後発生する酸(上記基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸)の拡散性が小さくなり、且つ該スルホニウム、ヨードニウム化合物の溶剤溶解性が向上する。特に、拡散性を低減させるという観点からは上記基として直鎖状のアルキル基又はアルコキシ基より、分岐状又は環状のアルキル基又はアルコキシ基の方が好ましい。上記基が1個の場合は、直鎖状と分岐状又は環状との拡散性の差異はより顕著になる。

【0027】炭素数8個以上、好ましくは炭素数8~2

0個のアルキル基としては、分岐状又は環状のオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。炭素数8個以上、好ましくは炭素数8～20個のアルコキシ基としては、分岐状又は環状のオクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。炭素数4～7個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。炭素数4～7個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。炭素数1～3個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素数1～3個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ

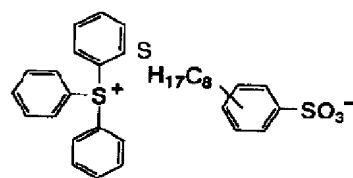
基、イソプロポキシ基が挙げられる。

【0028】また、X⁻で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、炭素数6～10個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。

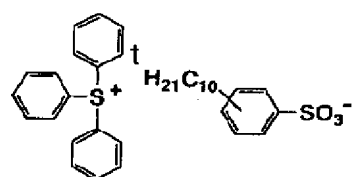
【0029】一般式（I）又は（II）で表される本発明の化合物の含量は、全組成物の固形分に対し、0.1～20重量％が適当であり、好ましくは0.5～10重量％、更に好ましくは1～7重量％である。以下に、これらの化合物の具体例（I-1）～（I-59）、（II-1）～（II-53）を示すが、これに限定されるものではない。

【0030】

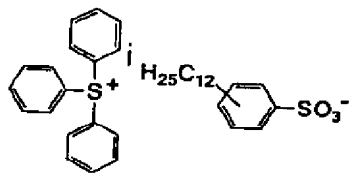
【化4】



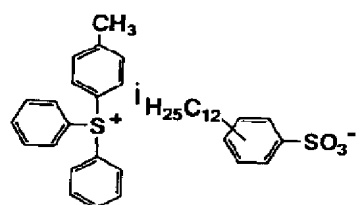
(I-1)



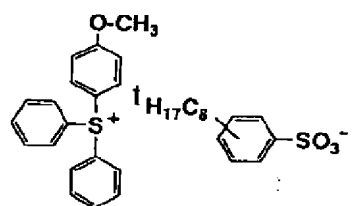
(I-2)



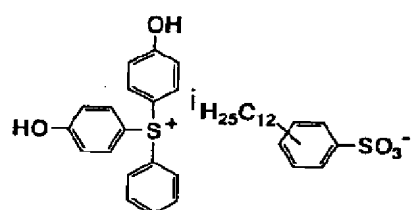
(I-3)



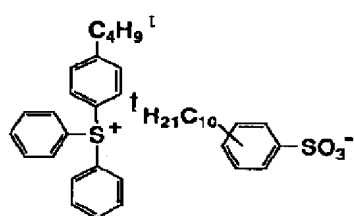
(I-4)



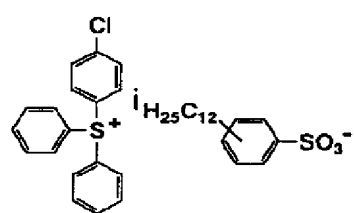
(I-5)



(I-6)



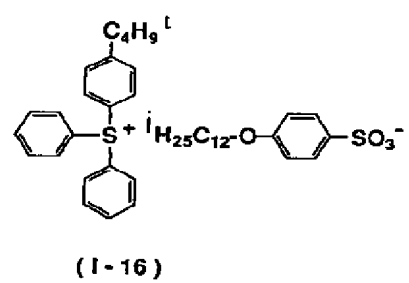
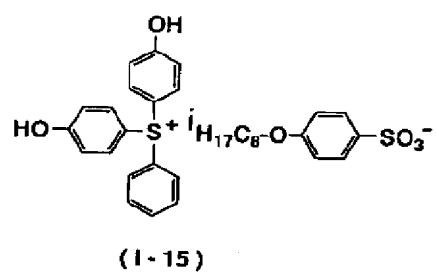
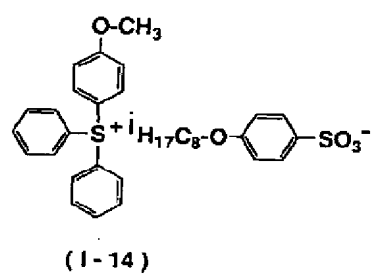
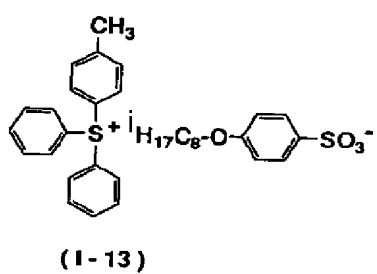
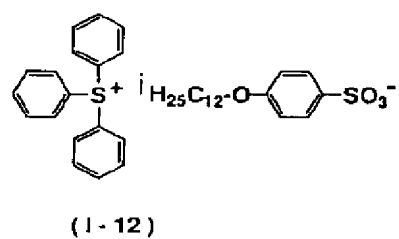
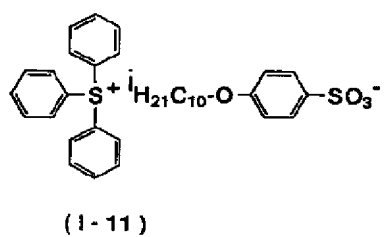
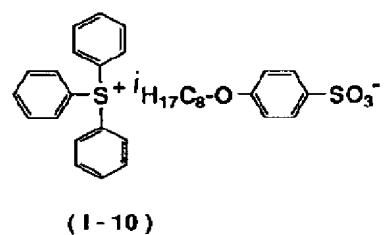
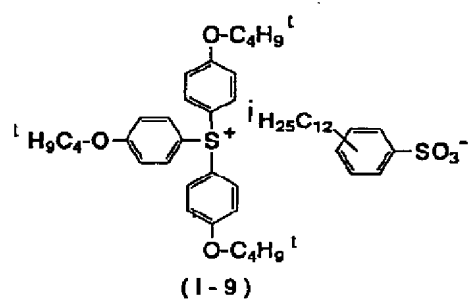
(I-7)



(I-8)

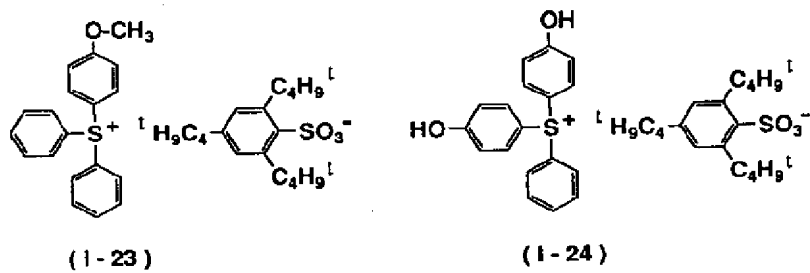
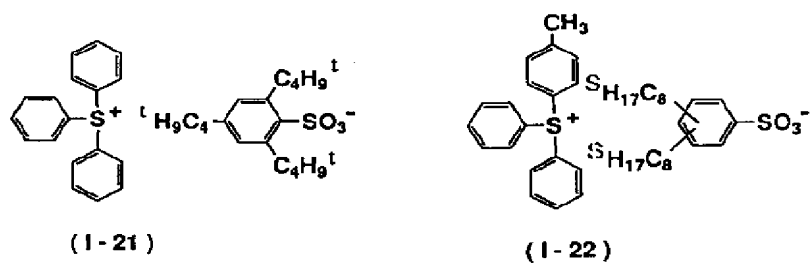
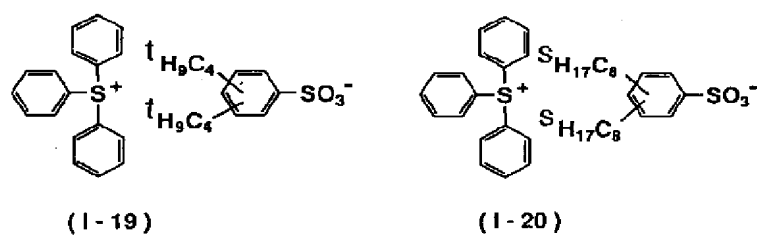
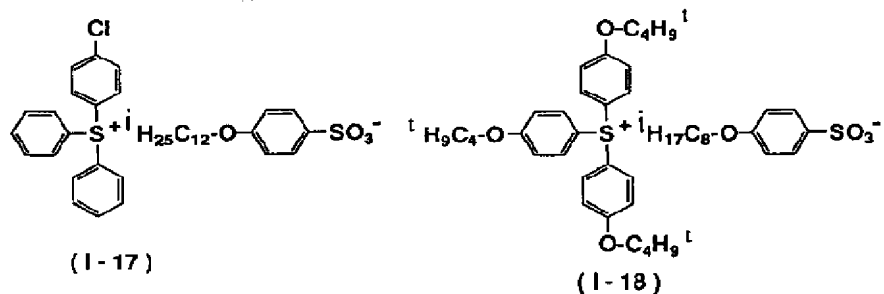
【0031】

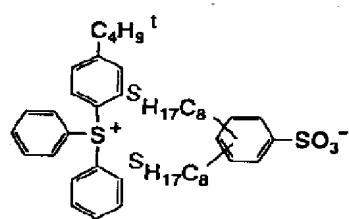
【化5】



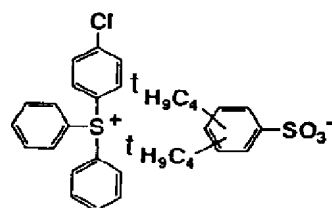
【0032】

【化6】

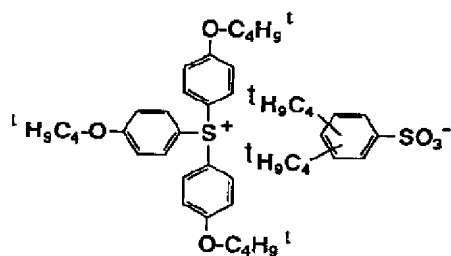




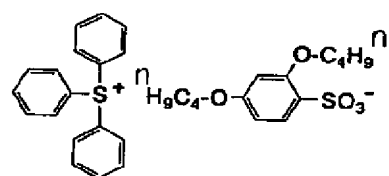
(I-25)



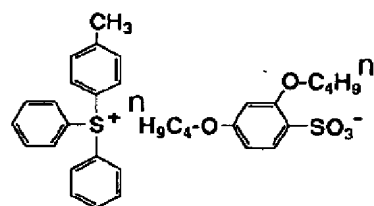
(I-26)



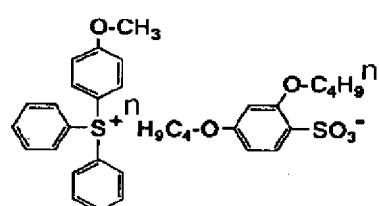
(I-27)



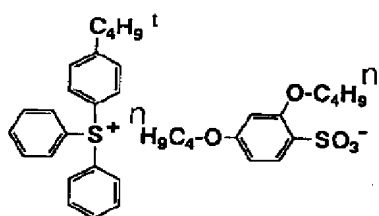
(I-28)



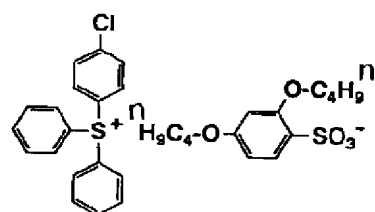
(I-29)



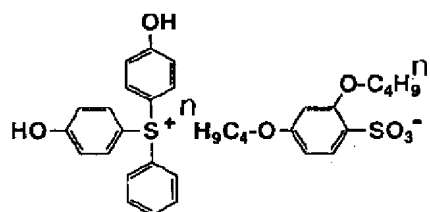
(I-30)



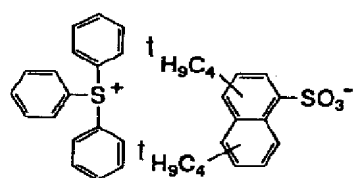
(I-31)



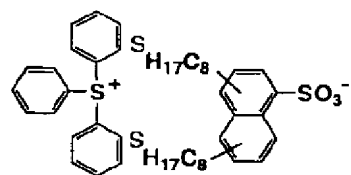
(I-32)



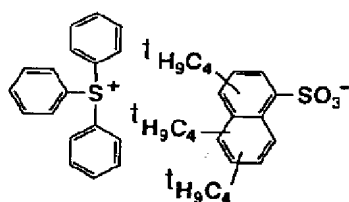
(I-33)



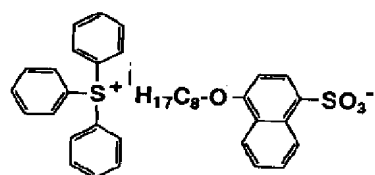
(I-34)



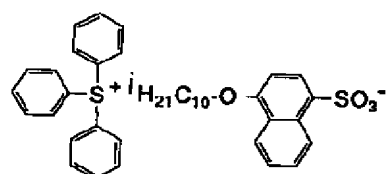
(I-35)



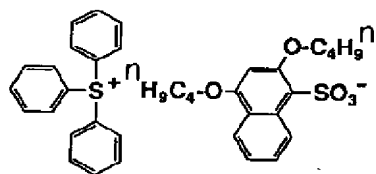
(I-36)



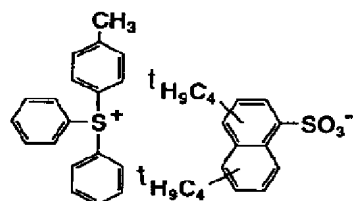
(I-37)



(I-38)



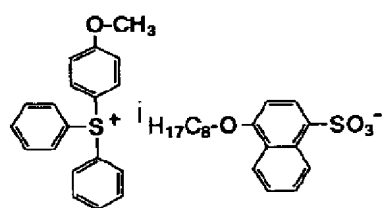
(I-39)



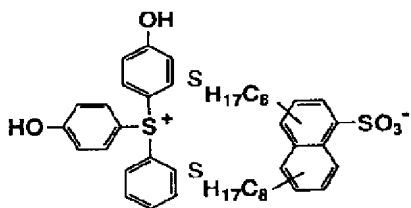
(I-40)

【0035】

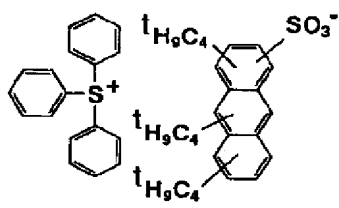
【化9】



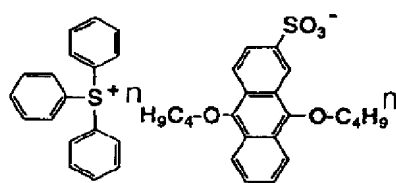
(I-41)



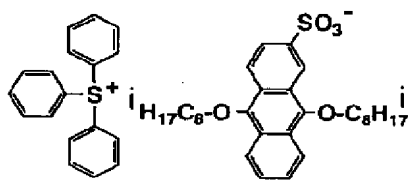
(I-42)



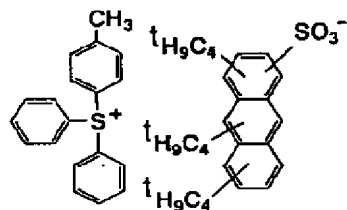
(I-43)



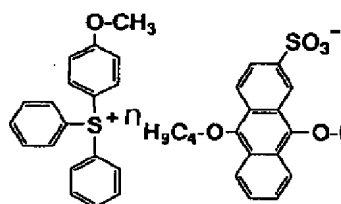
(I-44)



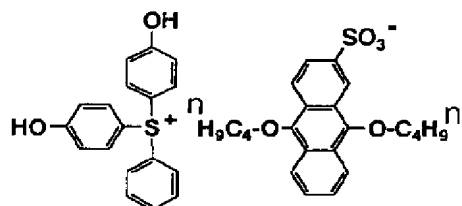
(I-45)



(I-46)



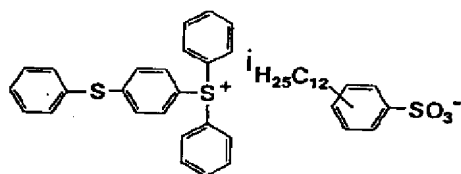
(I-47)



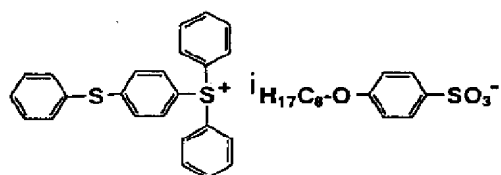
(I-48)

【0036】

【化10】



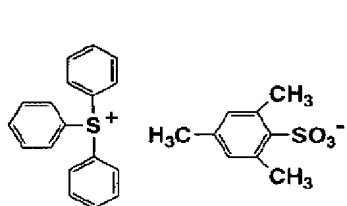
(I-49)



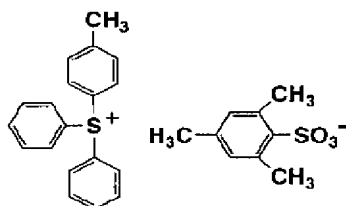
(I-50)

【0037】

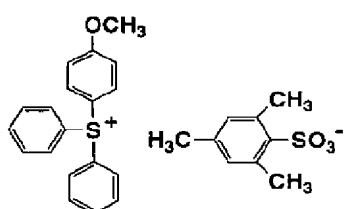
【化11】



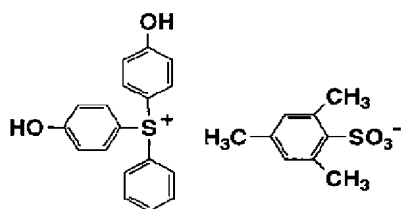
(I-51)



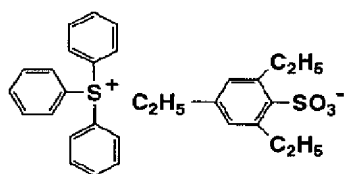
(I-52)



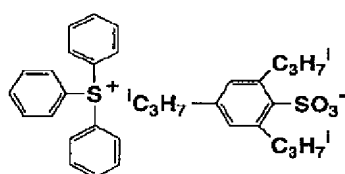
(I-53)



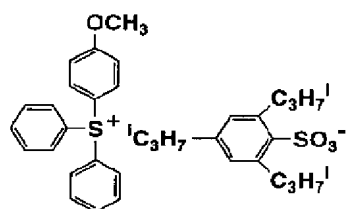
(I-54)



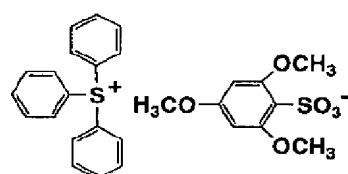
(I-55)



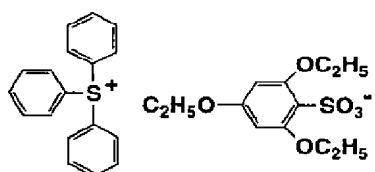
(I-56)



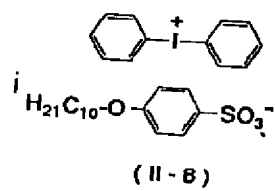
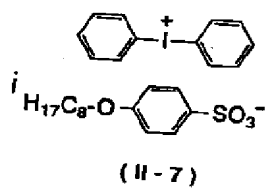
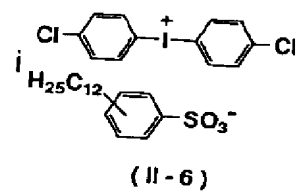
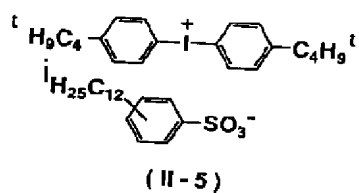
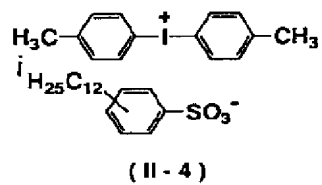
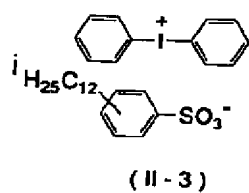
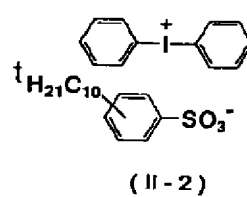
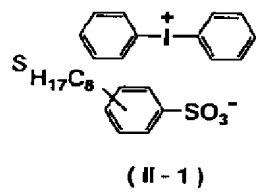
(I-57)



(I-58)

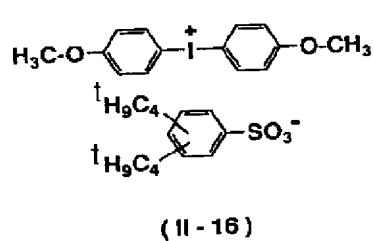
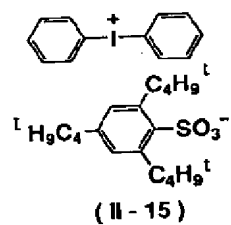
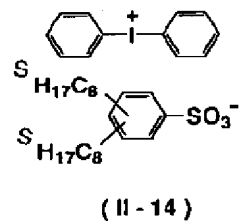
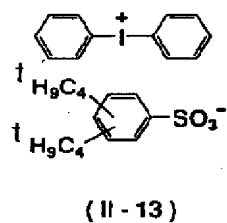
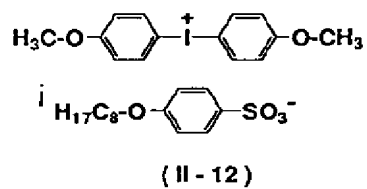
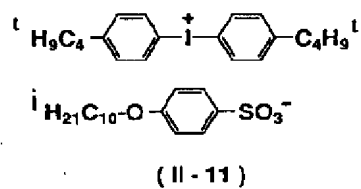
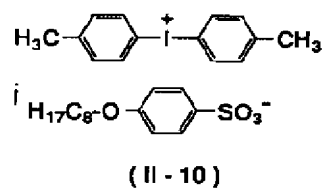
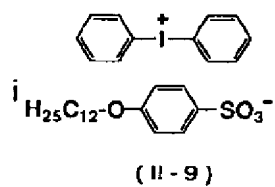


(I-59)



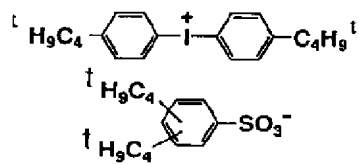
【0039】

【化13】

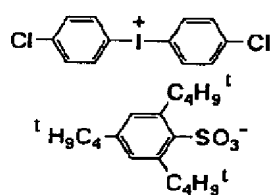


【0040】

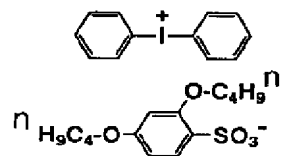
【化14】



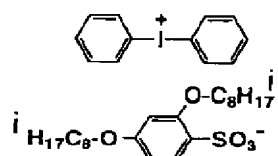
(II-17)



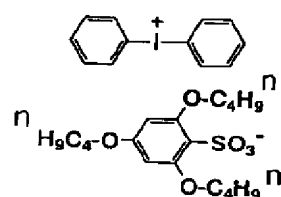
(II-18)



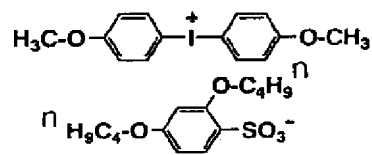
(II-19)



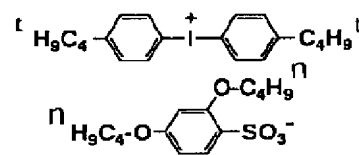
(II-20)



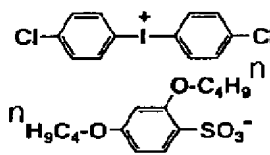
(II-21)



(II-22)



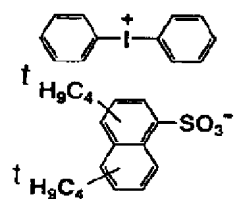
(II-23)



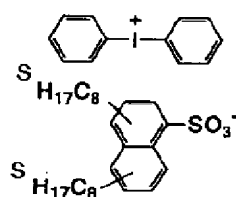
(II-24)

【0041】

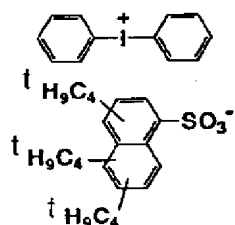
【化15】



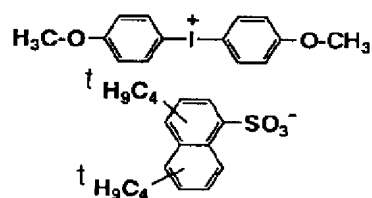
(II-25)



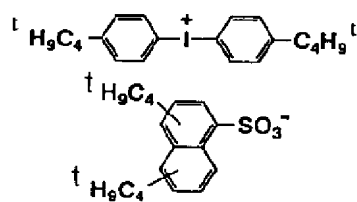
(II-26)



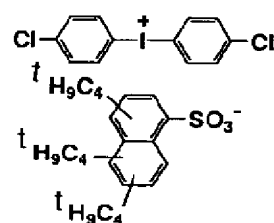
(II-27)



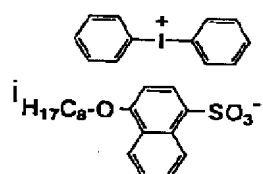
(II-28)



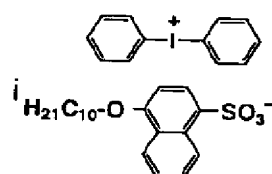
(II-29)



(II-30)



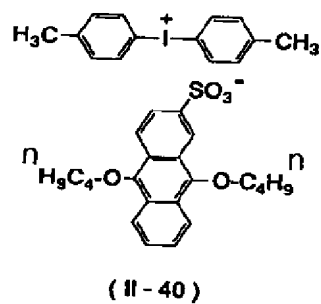
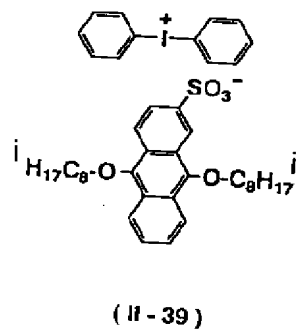
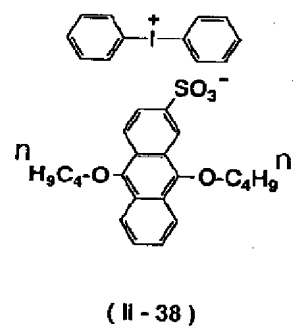
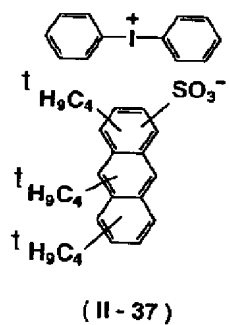
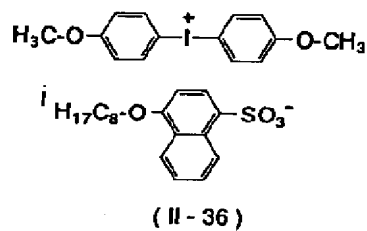
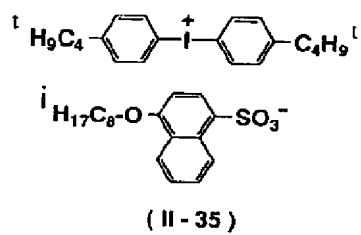
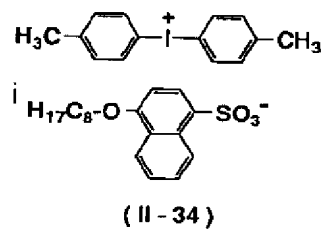
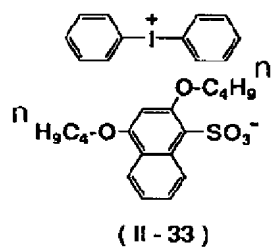
(II-31)

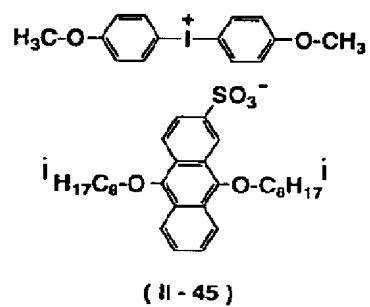
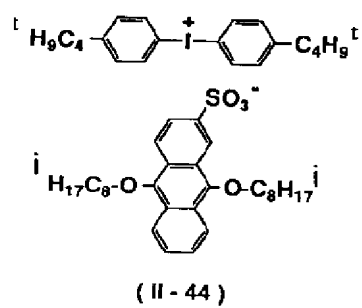
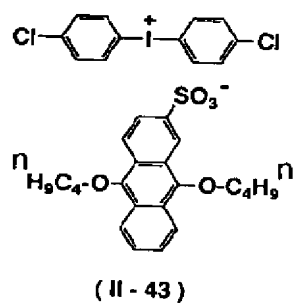
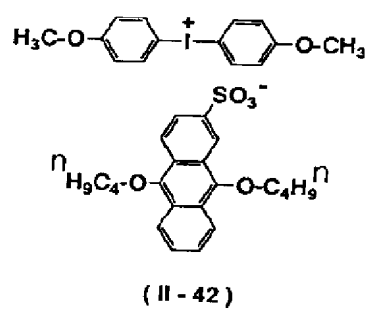
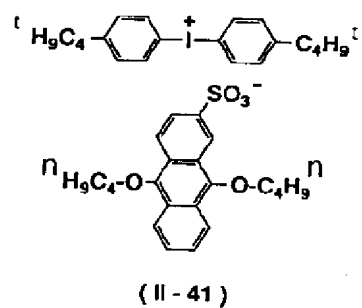


(II-32)

【0042】

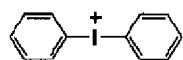
【化16】



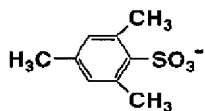


【0044】

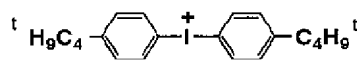
【化18】



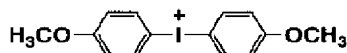
(II - 46)



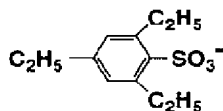
(II - 47)



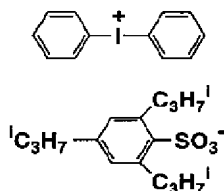
(II - 48)



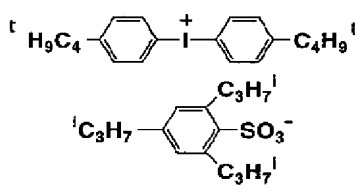
(II - 49)



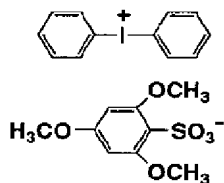
(II - 50)



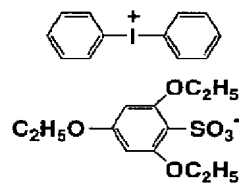
(II - 51)



(II - 52)



(II - 53)



【0045】尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。一般式(I)又は(II)で表される化合物は、例えば対応するC1⁻塩(一般式(I)又は(II)でX⁻をC1⁻で置換した化合物)と、X⁻ Y⁺で表わされる化合物(X⁻は一般式(I)又は(II)の場合と同義、Y⁺はH⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

【0046】(他の併用しうる光酸発生剤)本発明において、上記スルホン酸を発生する一般式(I)又は(II)で表わされる化合物以外に、他の活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。本発明の一般式(I)又は(II)で表わされる化合物と併用しうる光酸発生剤の比率は、モル比で100/0~20/80、好ましくは90/10~40/60、更に好ましくは80/20~50/50である。そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の

光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等を使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0047】たとえば S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. E

d., 22, 1789(1984) J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985) J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981) J.V.Crivello et al, J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 17, 2877(1979) 欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977) J.V.Crivello et al, J.PolymerSci., Polymer Chem.Ed., 17, 1047(1979) 等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, J.Rad. Curing, 13(4), 26(1986) T.P.Gillet al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980) D.Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986) 特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S.Hayase et al, J.Polymer Sci., 25, 753(1987) E.Reichmanis et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 23, 1(1985) Q.Q.Zhu et al, J.Photochem., 36, 85, 39, 317(1987) B.Amit et al, Tetrahedron Lett., (24) 2205(1973) D.H.R.Barton et al, J.Chem. Soc., 3571(1965) P.M.Collins et al, J.Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975) M.Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975) J.W.Walker et al, J.Chem. Soc., 110, 7170(1988) S.C.Busman et al, J.Imaging Technol., 11(4), 191(1985) H.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988) P.M.Collins et al, J.Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972) S.Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985) E.Reichmanis et al, J.Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6) F.M.Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988) 欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号 米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のo-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8) G.Berner et al, J.Rad. Curing, 13(4) W.J.Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo H.Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3) 欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61

-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0048】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, J.Am.Chem.Soc., 104, 5586(1982) S.P.Pappas et al, J.Imaging Sci., 30(5), 218(1986) S.Kondo et al, Makromol.Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988) Y.Yamada et al, Makromol.Chem., 152, 153, 163(1972) J.V.Crivello et al, J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 17, 3845(1979) 米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

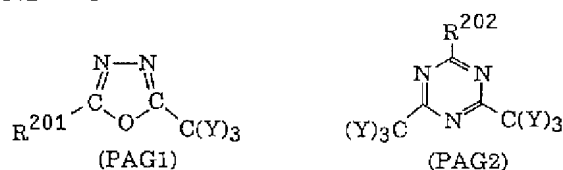
【0049】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980) A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971) D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970) 米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0050】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0051】

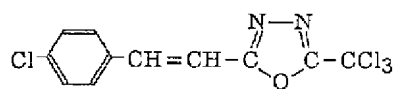
【化19】



【0052】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0053】

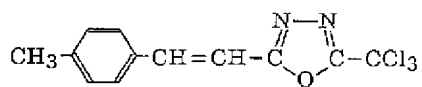
【化20】



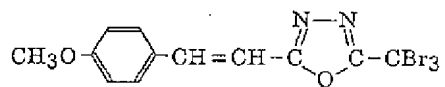
(PAG1-1)

【0054】

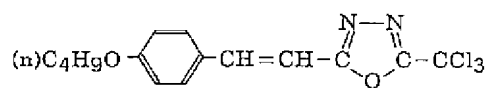
【化21】



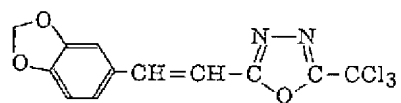
(PAG1-2)



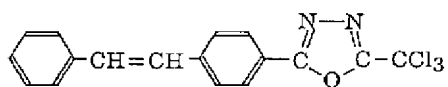
(PAG1-3)



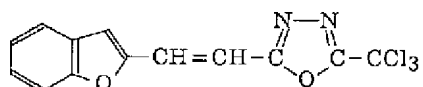
(PAG1-4)



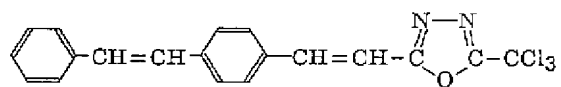
(PAG1-5)



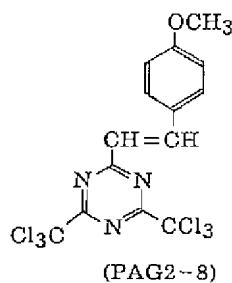
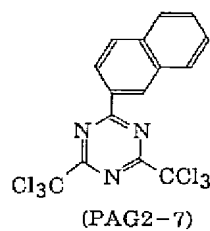
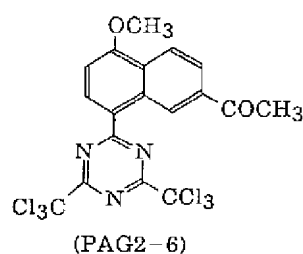
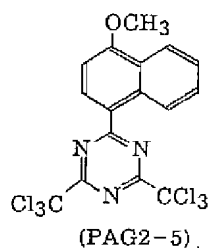
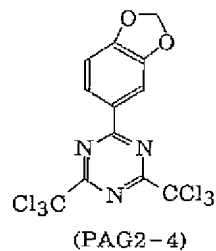
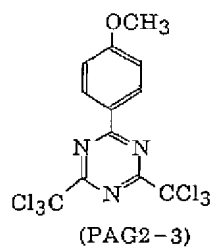
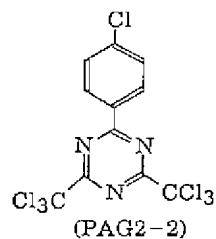
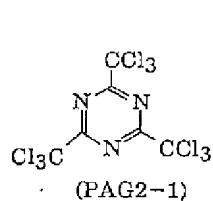
(PAG1-6)



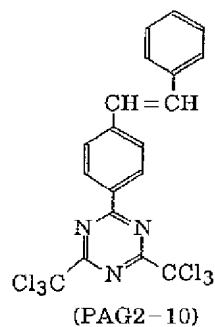
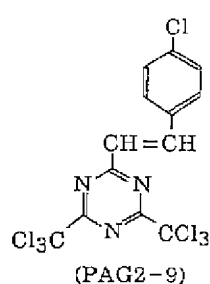
(PAG1-7)



(PAG1-8)

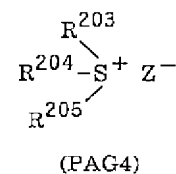
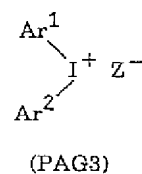


【0055】
【化22】



【0056】(2) 下記の一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩。

【0057】
【化23】



【0058】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0059】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ

基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

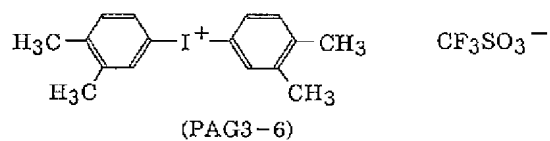
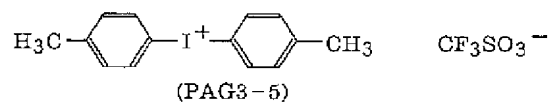
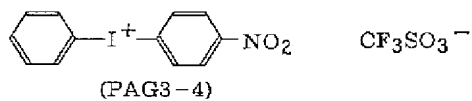
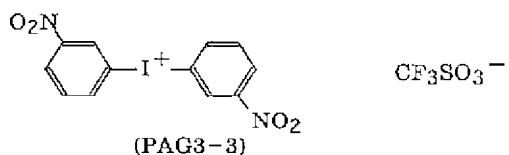
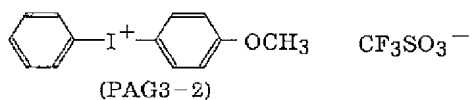
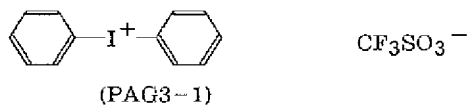
【0060】Z⁻ は対アニオンを示し、CF₃SO₃⁻ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンを示す。

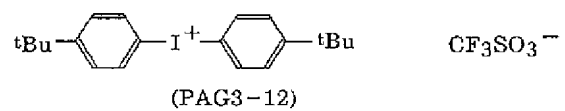
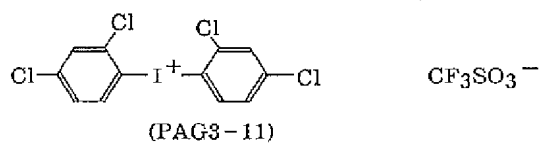
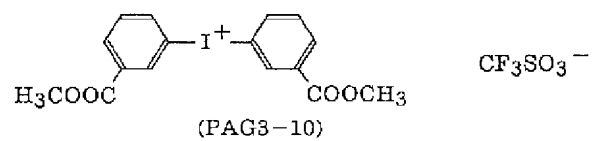
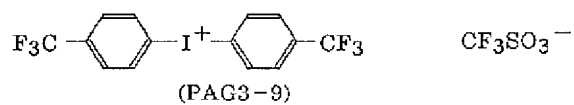
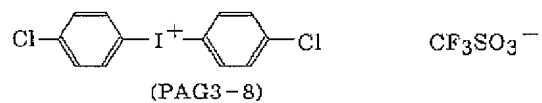
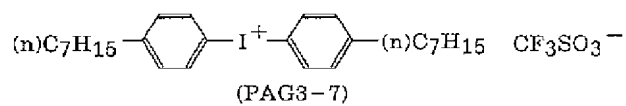
【0061】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵ のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0062】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0063】

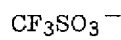
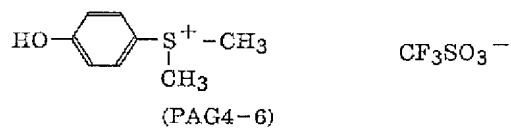
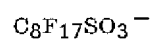
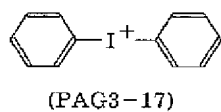
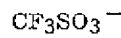
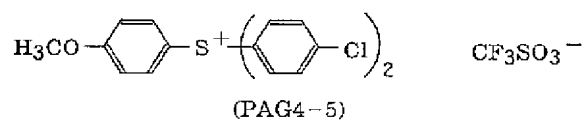
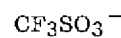
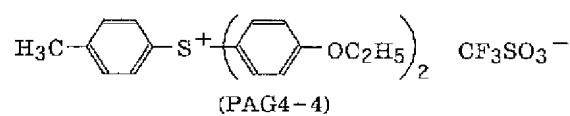
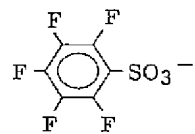
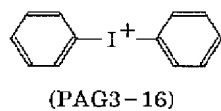
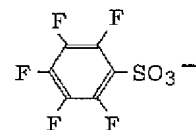
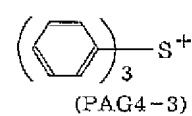
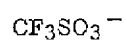
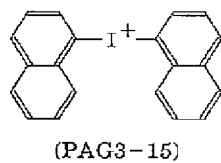
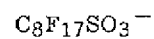
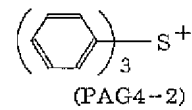
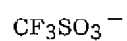
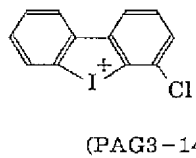
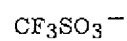
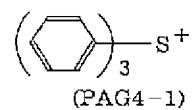
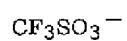
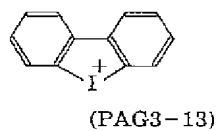
【化24】





【 0 0 6 5 】

【 化 2 6 】

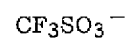
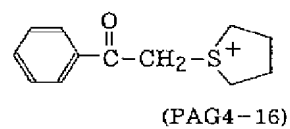
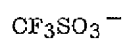
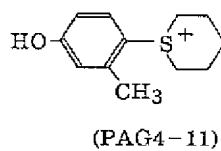
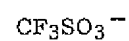
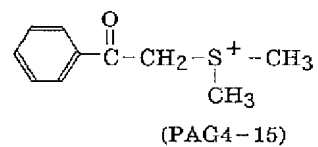
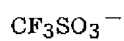
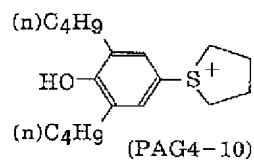
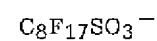
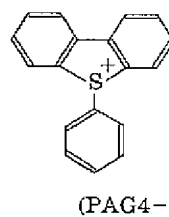
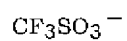
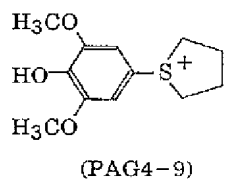
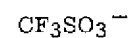
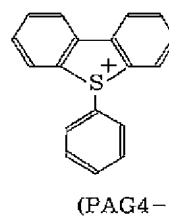
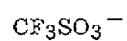
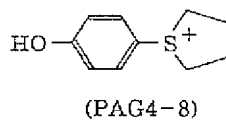
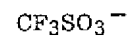
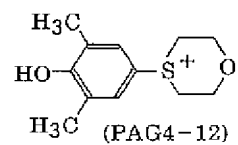
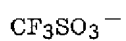
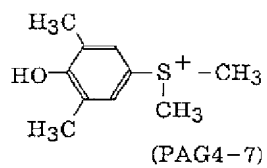


【0066】

【化27】

【0067】

【化28】

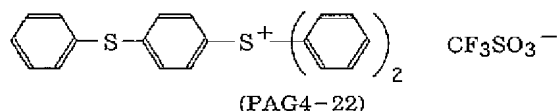
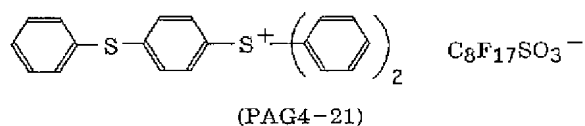
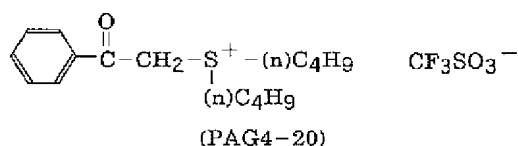
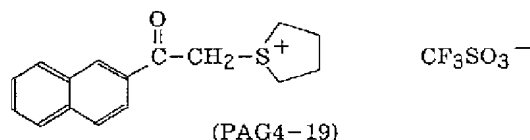
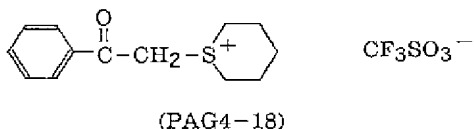
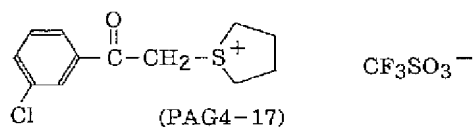


【0068】

【化29】

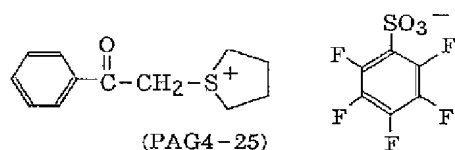
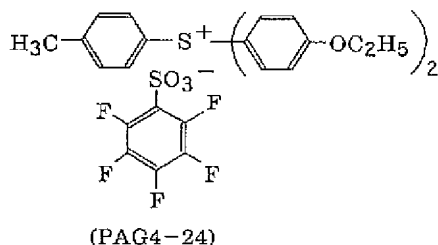
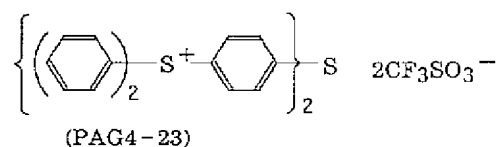
【0069】

【化30】



【0070】

【化31】



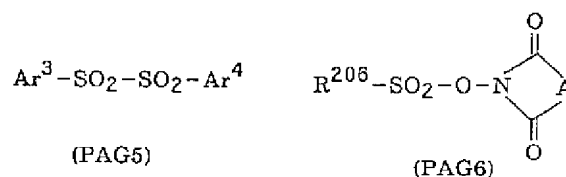
【0071】一般式(PAG3)、(PAG4)で示さ

れる上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0072】(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0073】

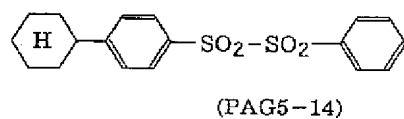
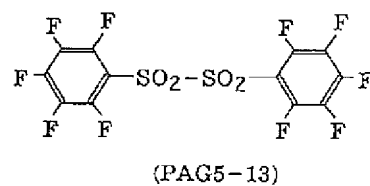
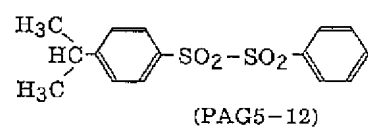
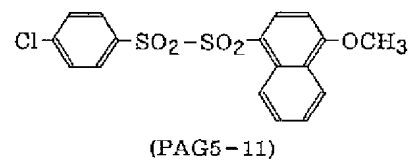
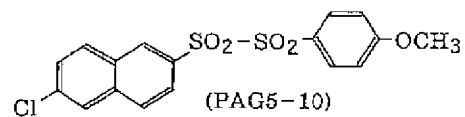
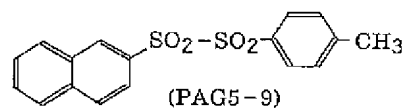
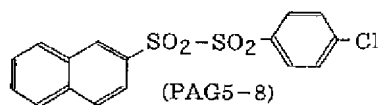
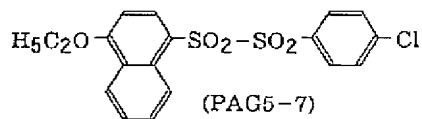
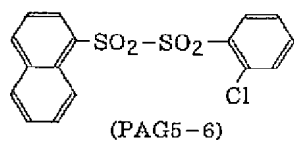
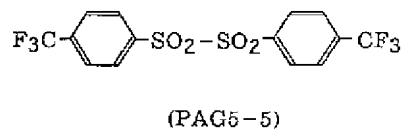
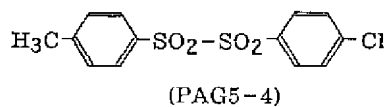
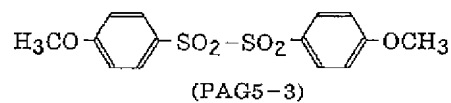
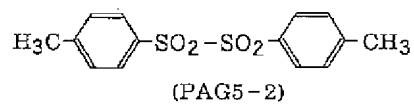
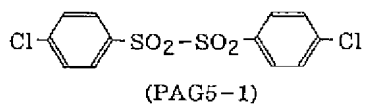
【化32】



【0074】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

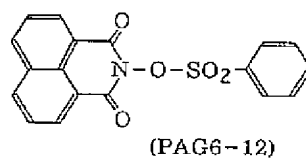
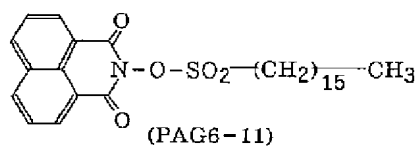
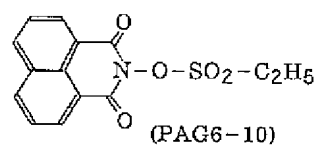
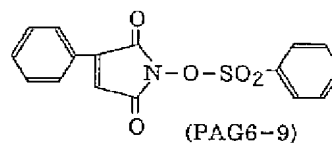
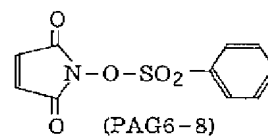
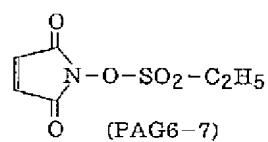
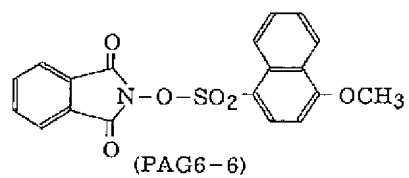
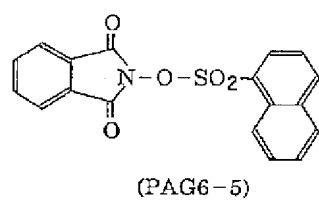
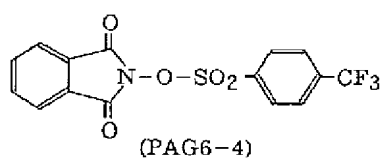
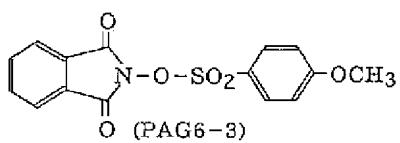
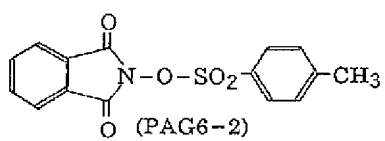
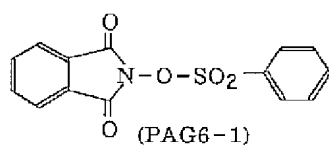
【0075】

【化33】



【0076】
【化34】

【0077】
【化35】

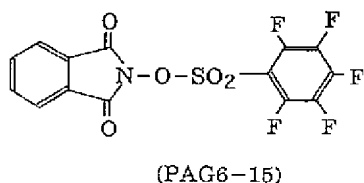
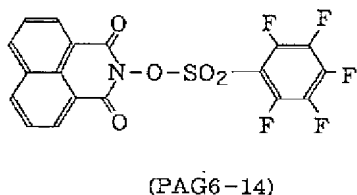
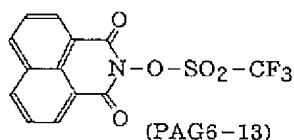


【0078】

【化36】

【0079】

【化37】



【0080】(C) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂
本発明における化学増幅型レジストにおいて用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖または側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-\text{COOA}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COOA}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 $-\text{A}^0$ 又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ 基を示す(R^0 、 $\text{R}^{01}\sim\text{R}^{06}$ 、及び Ar は後述のものと同義)。

【0081】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエステル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアシルエーテル基、第3級のアシルエステル基、第3級のアシルカーボネート基等である。更に好

ましくは、第3級アシルエーテル基、第3級アシルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。特に好ましくはアセタール基である。

【0082】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-\text{OH}$ もしくは $-\text{COOH}$ 、好ましくは $-\text{R}^0-\text{COOH}$ もしくは $-\text{Ar}-\text{OH}$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

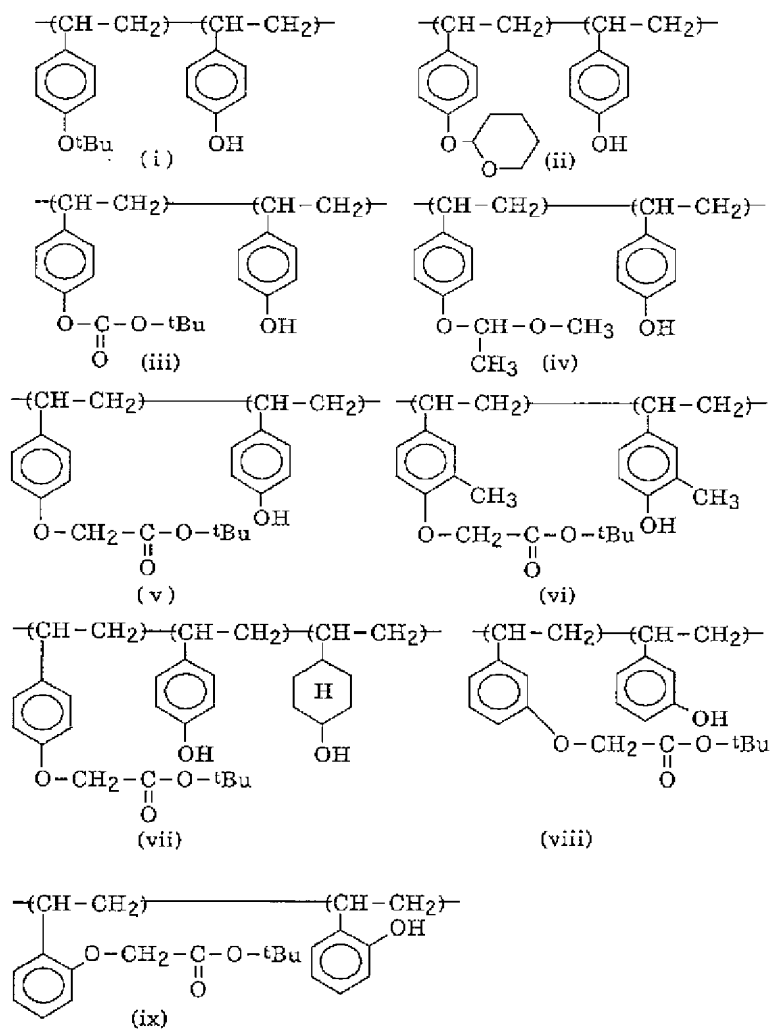
【0083】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである(Åはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1μm膜厚の248nmでの透過率が20~90%である。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ(ヒドロキシスチレン)及びこれらの共重合体、水素化ポリ(ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアシル置換ポリ(ヒドロキシスチレン)、ポリ(ヒドロキシスチレン)の一部、O-アシル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。特に好ましい母体樹脂としては、ポリ-p-ヒドロキシスチレンである。

【0084】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0085】本発明に使用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

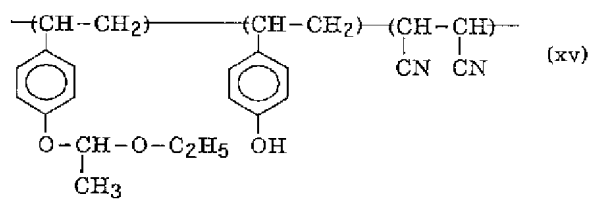
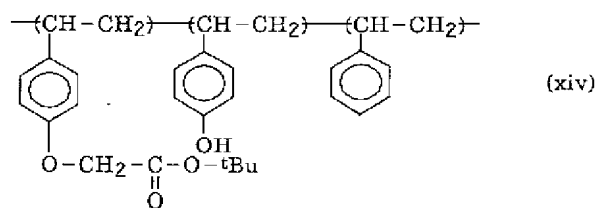
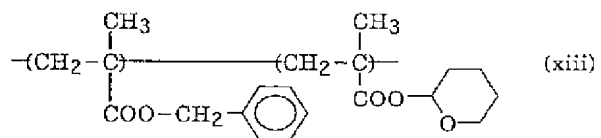
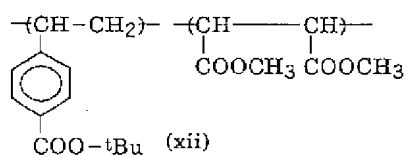
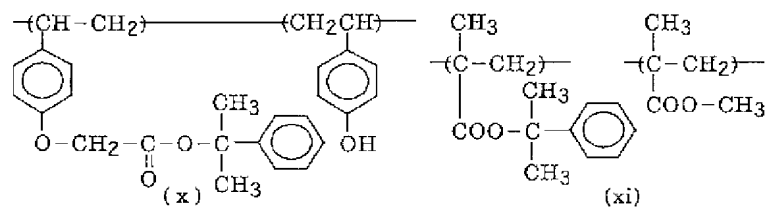
【0086】

【化38】



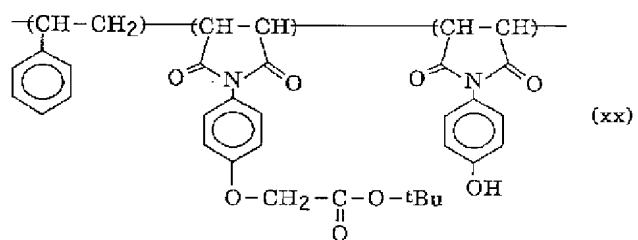
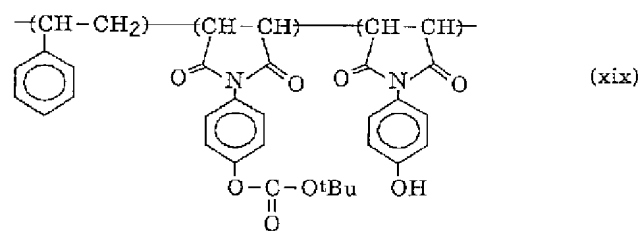
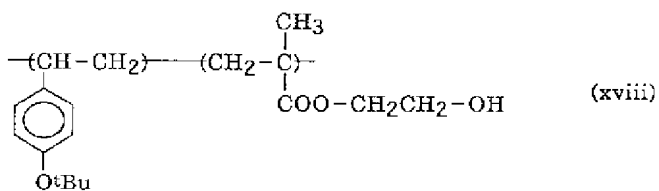
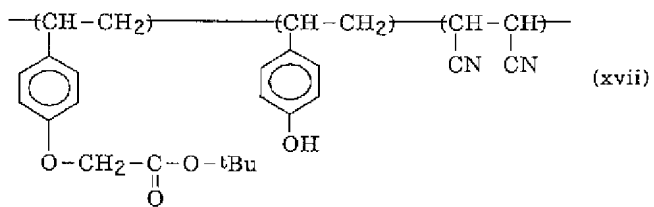
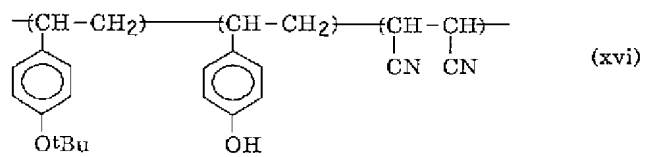
【0087】

【化39】



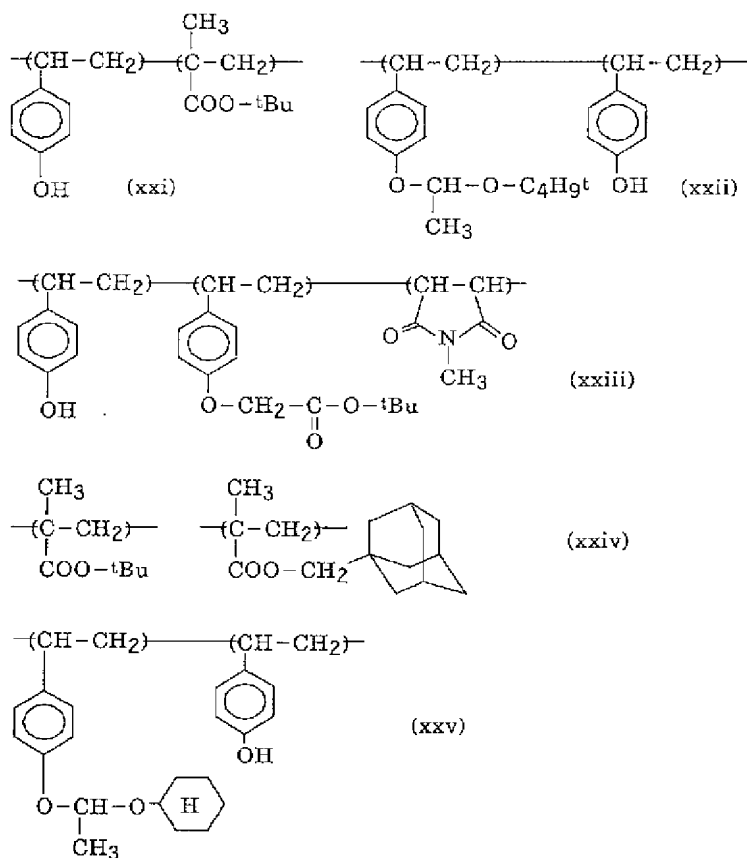
【0088】

【化40】



【 0089 】

【 化 41 】



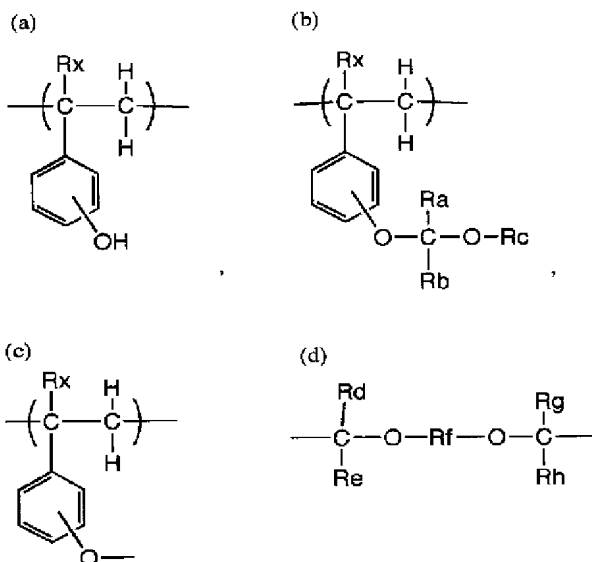
【0090】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数(B)と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は好ましくは0.01~0.70、より好ましくは0.05~0.60、更に好ましくは0.05~0.50である。 $B/(B+S) > 0.70$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良、膜減り現象やスカムの原因となり好ましくない。一方、 $B/(B+S) < 0.01$ では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0091】酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2,000~200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000~100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000~50,000の範囲である。また、分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~2.0、特に好ましくは1.0~1.6であり、分散度が小さいほど、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0092】本発明において、酸分解性基を有する樹脂としては、部分的にアセタール基で保護されたポリp-ヒドロキシスチレンが好ましく、更に好ましくは該樹脂が架橋構造を含む樹脂である。このような樹脂としては、更に好ましくは下記一般式(a)、(b)及び(c)で表される繰返し構造単位を含み、該一般式(c)で表される繰返し構造単位において一般式(d)で表される連結基による架橋構造を有する樹脂、あるいは、下記一般式(e)で表される樹脂である。

【0093】

【化42】



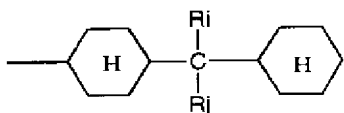
【0094】式(a)、(b)、(c)、(d)中、 R_x ：水素原子、メチル基

R_a 、 R_b 、 R_d 、 R_e 、 R_g 、 R_h ：各々独立に水素原子、炭素数1～8個の直鎖アルキル基、炭素数3～8個の分岐アルキル基、炭素数3～6個の環状アルキル基（但し、 R_a 、 R_b 、 R_d 、 R_e 、 R_g 、 R_h は同時に水素原子を表さない。また、 R_a と R_b 、 R_a と R_c 、 R_d と R_e 、又は R_g と R_h は、それぞれ結合して環を形成してもよい。）、

R_c ：炭素数1～8個の直鎖アルキル基、炭素数3～8個の分岐アルキル基、炭素数3～6個の環状アルキル基、

【0095】

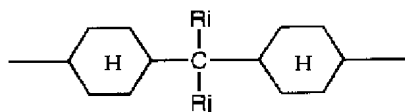
【化43】



【0096】 R_f ：炭素数1～6個の直鎖アルキレン基、炭素数3～8個の分岐アルキレン基、炭素数3～6個の環状アルキレン基、

【0097】

【化44】



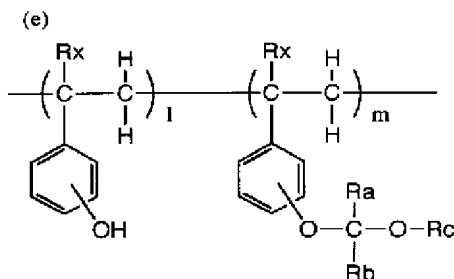
【0098】 R_i 、 R_j ：各々独立に水素原子、炭素数1～6個の直鎖アルキル基、炭素数3～8個の分岐アルキル基、炭素数3～6個の環状アルキル基を表し、ここで、式(a)、(b)、(c)で表される繰返し構造単位の含有モル比は、 $0.01 \leq \text{式(b)} / (\text{式(a)} + \text{式(b)} + \text{式(c)}) \leq 0.70$

$0.001 \leq \text{式(c)} / (\text{式(a)} + \text{式(b)} + \text{式(c)}) \leq 0.20$

である。

【0099】

【化45】



【0100】式(e)中、 R_x 、 R_a 、 R_b 、 R_c は、前記と同義である。

$1, m: 1+m=100$

$0.05 \leq m / (1+m) \leq 0.90$ を表す。

【0101】上記の一般式(e)、一般式(a)～(d)において、炭素数1～8個の直鎖アルキルとしては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられるが、特に炭素数1～4個の直鎖アルキル基が好ましい。炭素数3～8個の分岐アルキル基としては、例えばイソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘキシル基、2-エチルペンチル基、2-エチル-3-メチルブチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられるが、特に炭素数3～5個の分岐アルキル基が好ましい。炭素数3～6個の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられるが、中でもシクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。 R_a と R_b 、 R_a と R_c 、 R_d と R_e 、又は R_g と R_h は、それぞれ結合して環を形成してもよく、その環としてはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

【0102】 R_f において炭素数1～6個の直鎖アルキレン基、炭素数3～8個の分岐アルキレン基、炭素数3～6個の環状アルキレン基としては、各々上記炭素数1～6個の直鎖アルキル、炭素数3～8個の分岐アルキル基、炭素数3～6個の環状アルキル基のところで挙げた具体例に対応する2価の基を挙げることができる。

【0103】一般式(a)、(b)、(c)で表される繰返し構造単位の含有モル比は、 $0.01 \leq \text{式(b)} / (\text{式(a)} + \text{式(b)} + \text{式(c)}) \leq 0.70$ であり、好ましくは $0.05 \leq \text{式(b)} / (\text{式(a)} + \text{式(b)} + \text{式(c)}) \leq 0.60$ 、特に好ましくは0.0

$5 \leq \text{式}(b) / (\text{式}(a) + \text{式}(b) + \text{式}(c)) \leq 0.50$ である。また、 $0.001 \leq \text{式}(c) / (\text{式}(a) + \text{式}(b) + \text{式}(c)) \leq 0.20$ は、好ましくは $0.005 \leq \text{式}(c) / (\text{式}(a) + \text{式}(b) + \text{式}(c)) \leq 0.15$ 、特に好ましくは $0.007 \leq \text{式}(c) / (\text{式}(a) + \text{式}(b) + \text{式}(c)) \leq 0.10$ である。

【0104】一般式(a)、(b)及び(c)で表される繰返し構造単位を含み、該一般式(c)で表される繰返し構造単位において一般式(d)で表される連結基による架橋構造を有する樹脂の重量平均分子量としては、5000～100000が好ましく、より好ましくは7000～50000である。一般式(e)で表される樹脂の重量平均分子量としては、3000～50000が好ましく、より好ましくは5000～30000である。

【0105】本発明において、上記一般式(e)で表される樹脂及び／又は一般式(a)、(b)及び(c)で表される繰返し構造単位を含み、該一般式(c)で表される繰返し構造単位において一般式(d)で表される連結基による架橋構造を有する樹脂の組成物中の添加量としては、全固形分に対して20重量%～99重量%、好ましくは40重量%～97重量%である。

【0106】また、本発明における酸で分解し得る基を有する樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。本発明におけるこれら樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として40～99重量%、好ましくは60～97重量%である。更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合しても良い。

【0107】上記酸発生剤、酸で分解し得る基を有する樹脂とともに、後記する酸分解性低分子溶解阻止化合物を混合することが好ましい。この場合、該溶解阻止化合物の含量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3～45重量%、好ましくは5～30重量%、より好ましくは10～20重量%である。

【0108】本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂
本発明において、水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂(以下、アルカリ可溶性樹脂ともいう)を用いることが好ましい。本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル

化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5～30モル%のo-アセチル化物、O-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

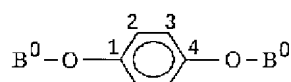
【0109】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0110】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、

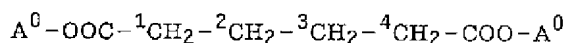
p-メチルベンズアルデヒド、p-エチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール体を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独もしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0111】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000～30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2,000～20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシシチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～200000、より好ましくは10000～100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、40～97重量%、好ましくは60～90重量%である。

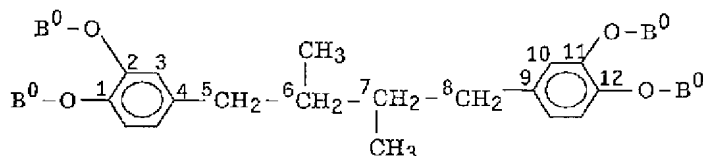
【0112】本発明に使用される低分子酸分解性溶解阻止化合物



(1)



(2)



(3)

酸分解性基：-COO-A⁰、-O-B⁰

【0114】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していても良いが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500～3,000、更に好ましくは1,000～2,500である。

【0115】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち-COO-A⁰、-O-B⁰

本発明において、低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いることが好ましい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個經由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個經由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個經由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、經由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0113】

【化46】

基を含む基としては、-R⁰-COO-A⁰、又は-A⁰-O-B⁰で示される基が挙げられる。ここでA⁰は、-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)、-Si(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)もしくは-C(R⁰⁴)(R⁰⁵)-O-R⁰⁶基を示す。B⁰は、A⁰又は-CO-O-A⁰基を示す。R⁰¹、R⁰²、R⁰³、R⁰⁴及びR⁰⁵は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、R⁰⁶はアルキル基もしくはアリール基を示す。但

し、 $R^{01} \sim R^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $R^{01} \sim R^{03}$ 、及び $R^{04} \sim R^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していても良い2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar-$ は単環もしくは多環の置換基を有していても良い2価以上の芳香族基を示す。

【0116】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・ n -ブトキシ基・イソブトキシ基・ sec -ブトキシ基・ $tert$ -ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラキル基、アラキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0117】酸により分解しうる基として、好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0118】酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11

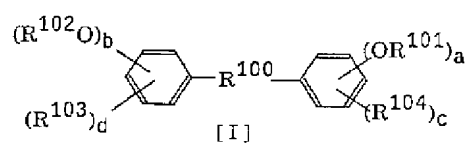
260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上にした基、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0119】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

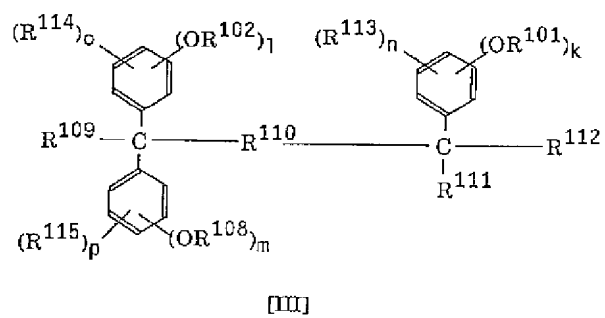
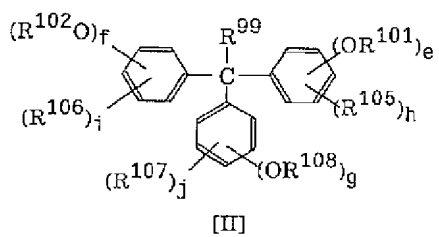
【0120】より具体的には、一般式〔I〕~〔XV I〕で表される化合物が挙げられる。

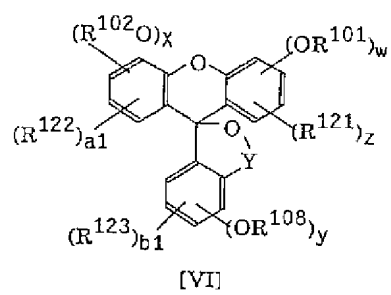
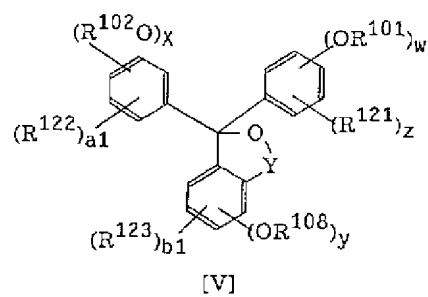
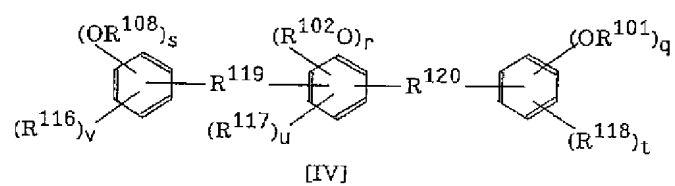
【0121】

【化47】



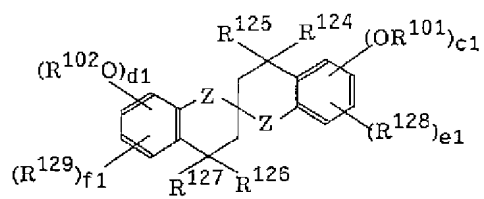
【 0 1 2 2 】
【 化 4 8 】



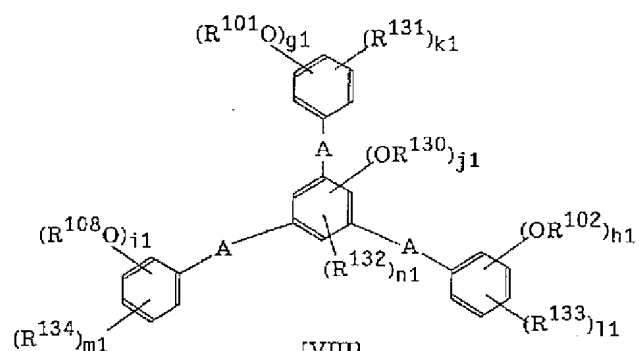


【 0 1 2 3 】

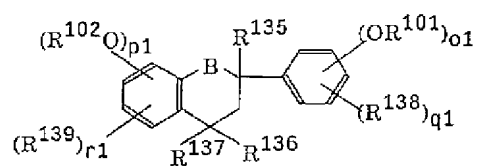
【 化 4 9 】



[VII]



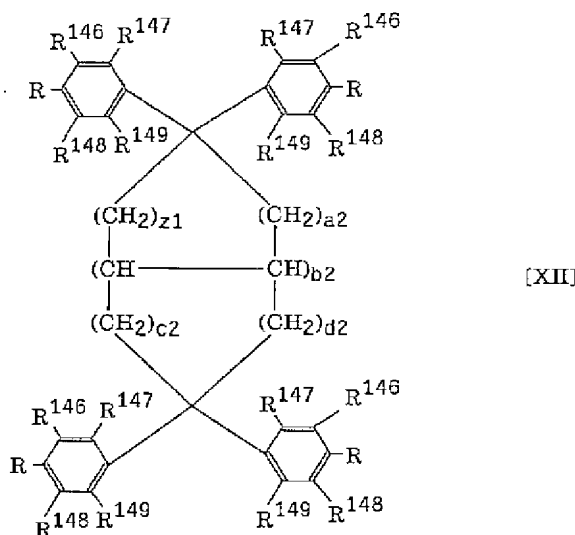
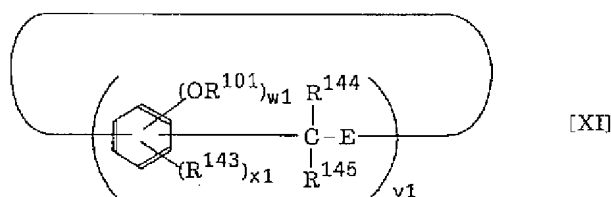
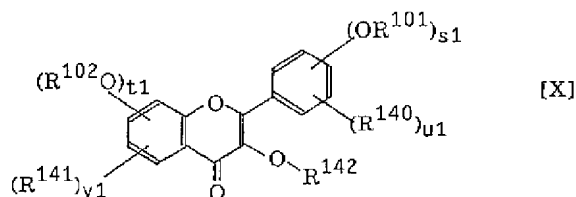
[VIII]



[IX]

【 0 1 2 4 】

【 化 5 0 】

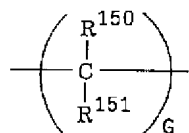


【0125】 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{108} 、 R^{130} ：同一でも異なっても良く、水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 又は $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 R^0 、 R^{01} 、 R^{02} 及び R^{03} の定義は前記と同じである。

【0126】 R^{100} ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHC$ 、 $ONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【0127】

【化51】



【0128】ここで、 $G=2\sim6$ 但し、 $G=2$ の時は R^{150} 、 R^{151} のうち少なくとも一方はアルキル基、 R^{150} 、 R^{151} ：同一でも異なっても良く、水素原

子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$ もしくは $-R^{154}-OH$ 、

R^{152} 、 R^{154} ：アルキレン基、

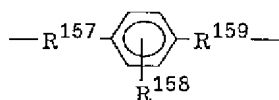
R^{153} ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

R^{99} 、 $R^{103}\sim R^{107}$ 、 R^{109} 、 $R^{111}\sim R^{118}$ 、 $R^{121}\sim R^{123}$ 、 $R^{128}\sim R^{129}$ 、 $R^{131}\sim R^{134}$ 、 $R^{138}\sim R^{141}$ 及び R^{143} ：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、もしくは $-N(R^{155})(R^{156})$ (R^{155} 、 R^{156} ：H、アルキル基、もしくはアリール基)

R^{110} ：単結合、アルキレン基、もしくは

【0129】

【化52】



【0130】R¹⁵⁷、R¹⁵⁹：同一でも異なっても良く、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシ基、

R¹⁵⁸：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシ基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、 α -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、1- α -ブトキシ-1-エチル基）で置き換ってもよい。

【0131】R¹¹⁹、R¹²⁰：同一でも異なっても良く、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数1～4のアルキル基を指す、R¹²⁴～R¹²⁷：同一でも異なっても良く、水素原子もしくはアルキル基、

R¹³⁵～R¹³⁷：同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

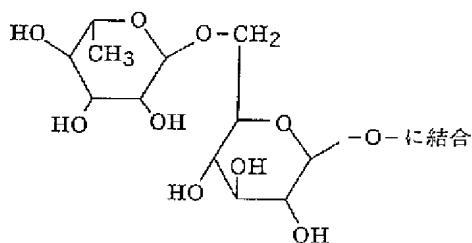
R¹⁴²：水素原子、 $-R^0-COO-C(R^0)$

(R⁰²) (R⁰³) 又は $-CO-O-C(R^0)$ (R⁰²)

(R⁰³)、もしくは

【0132】

【化53】



【0133】R¹⁴⁴、R¹⁴⁵：同一でも異なっても良

く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基、

R¹⁴⁶～R¹⁴⁹：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

Y： $-CO-$ 、もしくは $-SO_2-$ 、

Z、B：単結合、もしくは $-O-$ 、

A：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E：単結合、もしくはオキシメチレン基、

a～z, a1～y1：複数の時、()内の基は同一または異なってもよい、

a～q, s, t, v, g1～i1, k1～m1, o1, q1, s1, u1：0もしくは1～5の整数、

r, u, w, x, y, z, a1～f1, p1, r1, t1, v1～x1：0もしくは1～4の整数、

j1, n1, z1, a2, b2, c2, d2：0もしくは1～3の整数、z1, a2, c2, d2のうち少なくとも1つは1以上、

y1：3～8の整数、

(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (g1+h1+i1+j1), (o1+p1), (s1+t1) ≥ 2 、

(j1+n1) ≤ 3 、

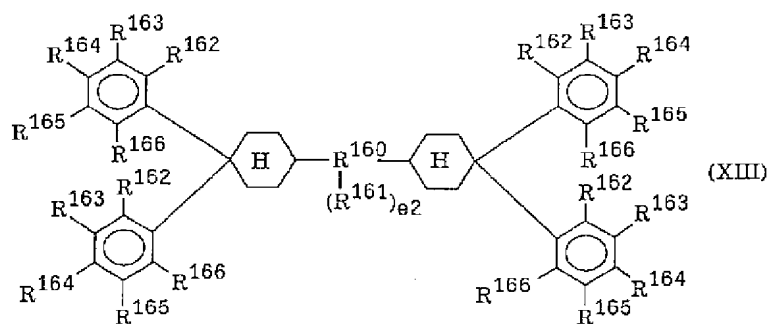
(r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), (p1+r1), (t1+v1), (x1+w1) ≤ 4 、但し一般式[V]の場合は(w+z), (x+a1) ≤ 5 、

(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (g1+k1), (h1+l1), (i1+m1), (o1+q1), (s1+u1) ≤ 5 、

を表す。

【0134】

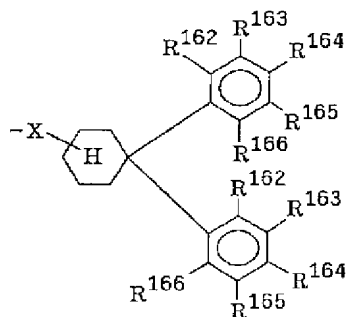
【化54】



ここで、

R^{160} : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$

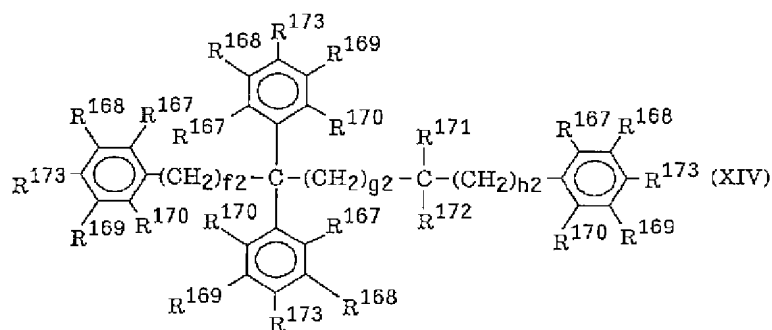
R^{161} : 水素原子、一価の有機基もしくは



$R^{162} \sim R^{166}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

X : 2価の有機基、

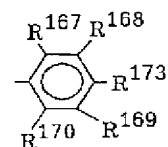
e2 : 0もしくは1、を表わす。



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

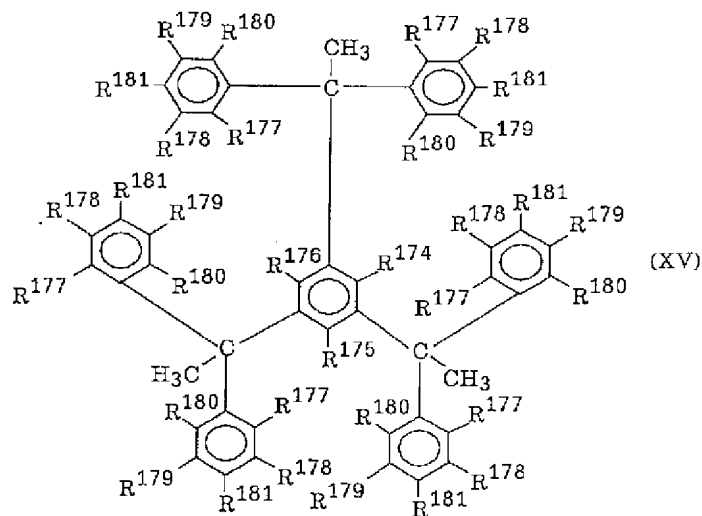
$f2, h2$: 0もしくは1、

$g2$: 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0136】

【化56】



ここで、

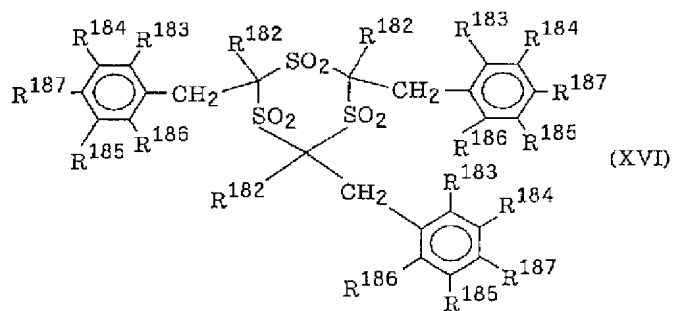
$R^{174} \sim R^{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0137】

【化57】



ここで、

R^{182} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなくとも良い、

$R^{183} \sim R^{185}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

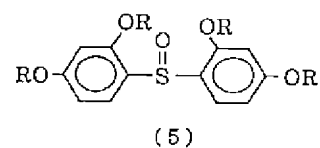
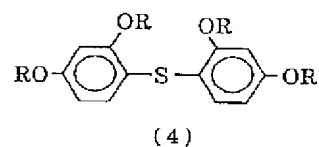
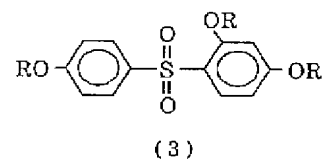
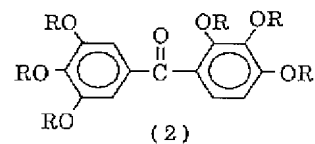
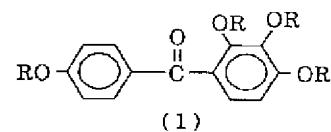
R^{187} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは、 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0138】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

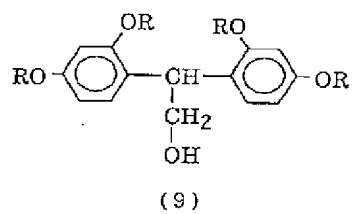
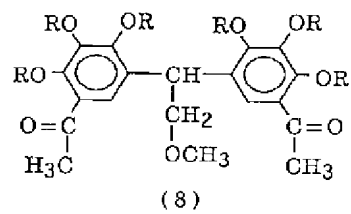
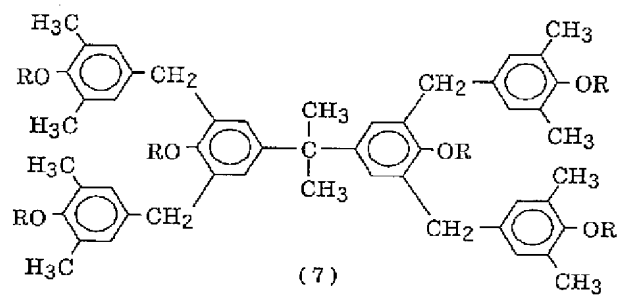
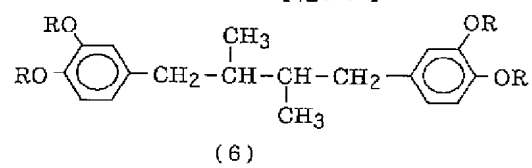
【0139】

【化58】



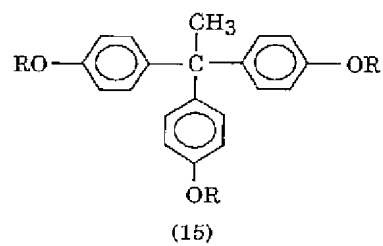
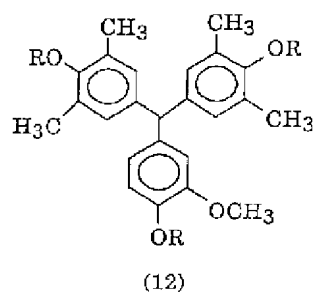
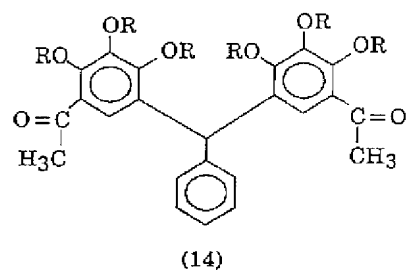
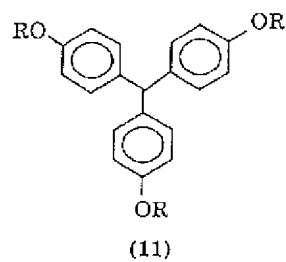
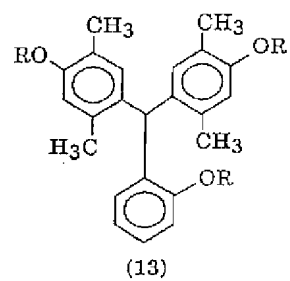
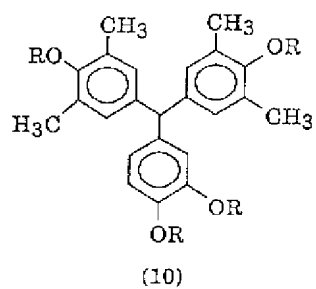
【0140】

【化59】



【0141】

【化60】

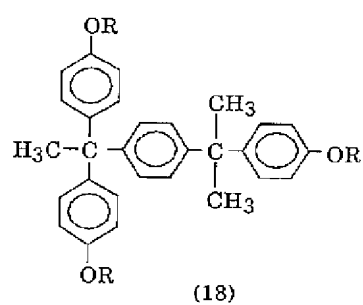
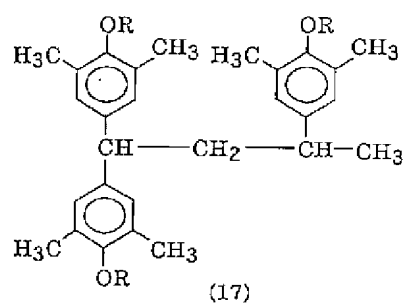
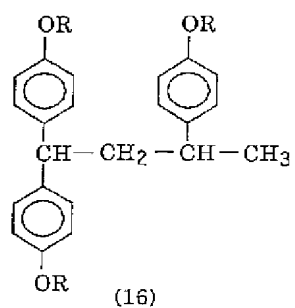


【 0 1 4 2 】

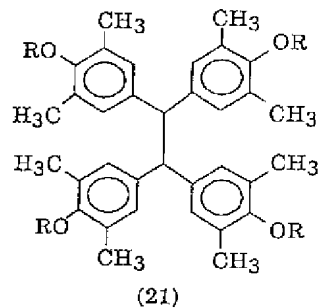
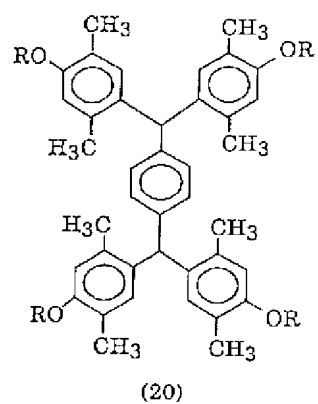
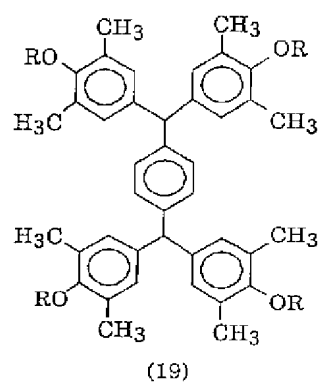
【 化 6 1 】

【 0 1 4 3 】

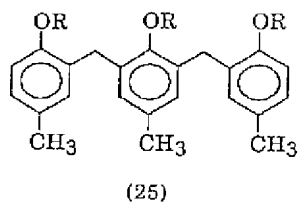
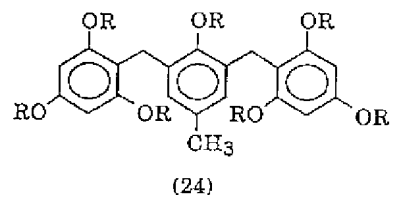
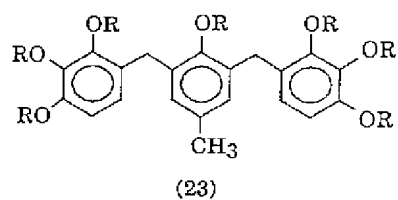
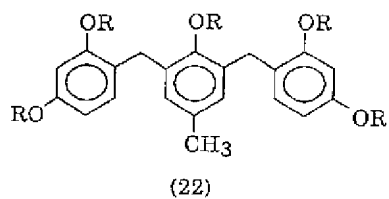
【 化 6 2 】



【 0 1 4 4 】
【 化 6 3 】

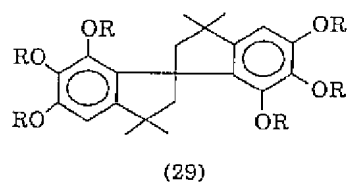
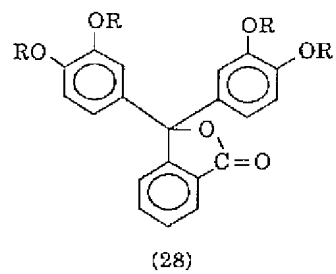
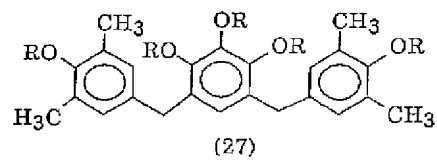
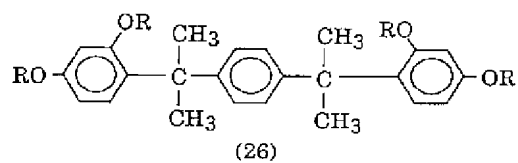


【 0 1 4 5 】
【 化 6 4 】



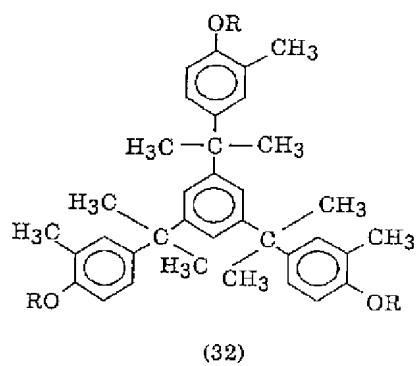
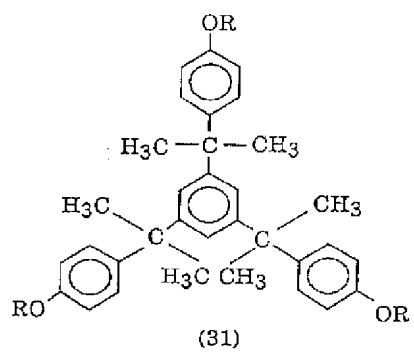
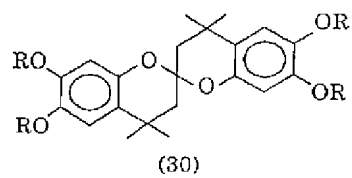
【 0 1 4 6 】

【 化 6 5 】

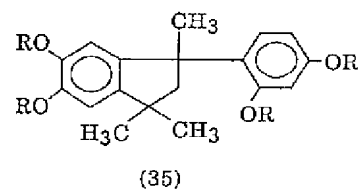
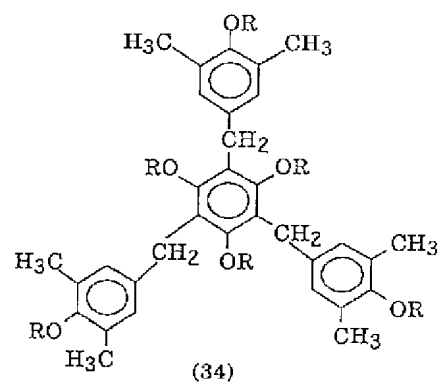
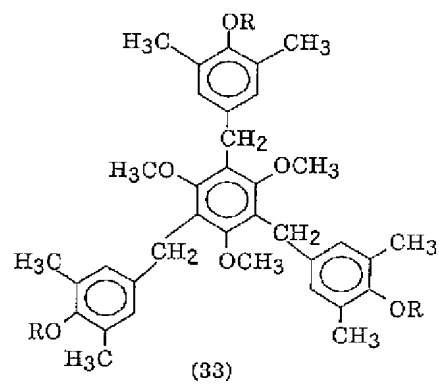


【 0 1 4 7 】

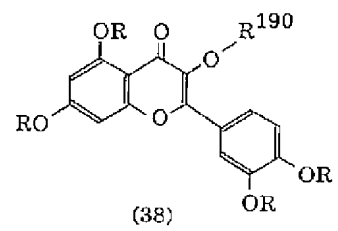
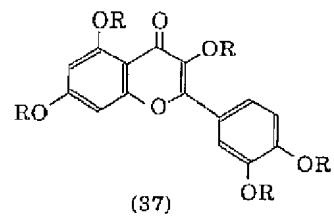
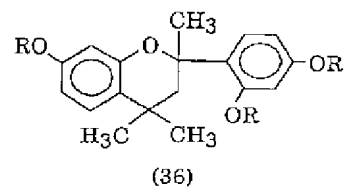
【 化 6 6 】



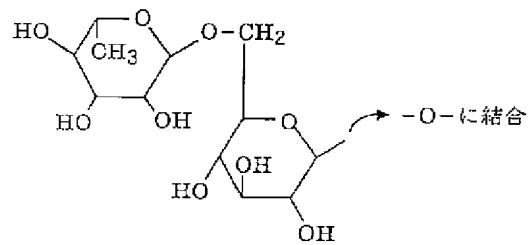
【0148】
【化67】



【0149】
【化68】

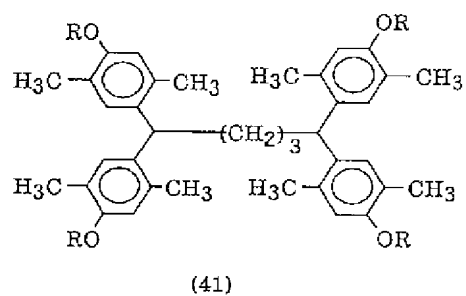
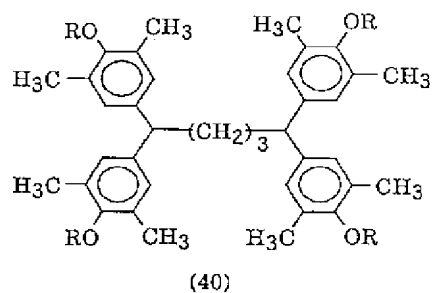
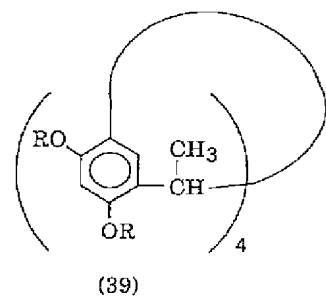


但し、 R^{190} ：



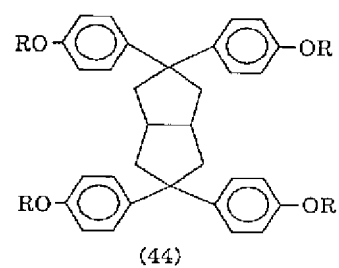
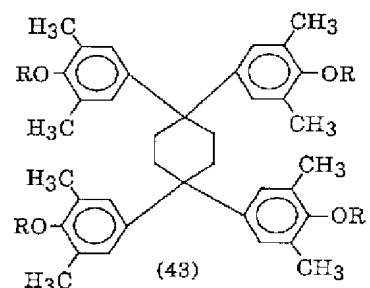
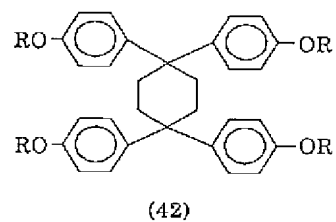
【0150】

【化69】



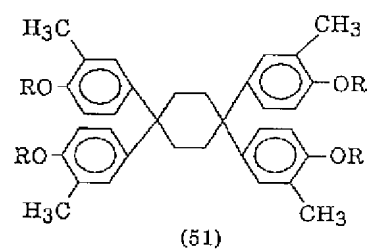
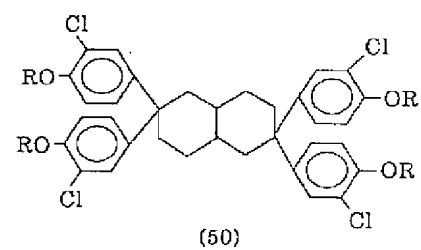
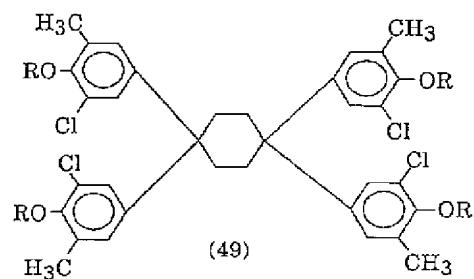
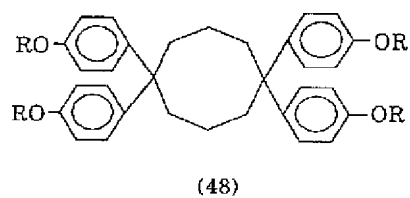
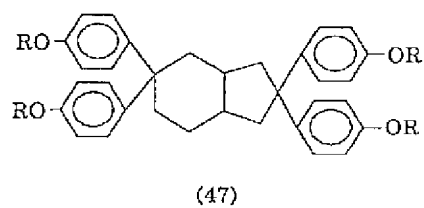
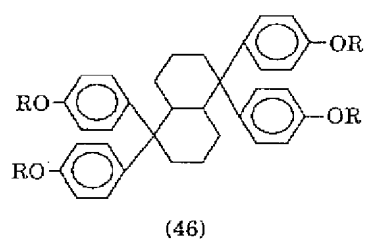
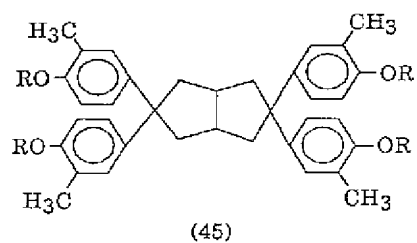
【 0 1 5 1 】

【 化 7 0 】



【 0 1 5 2 】

【 化 7 1 】

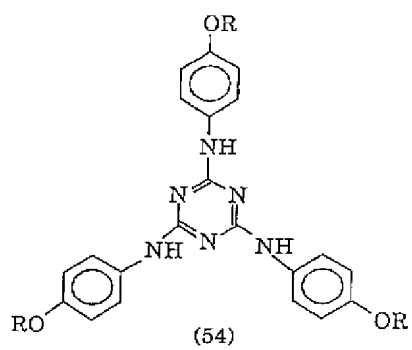
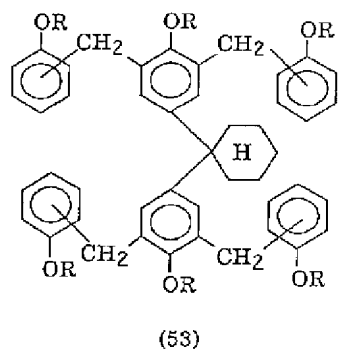
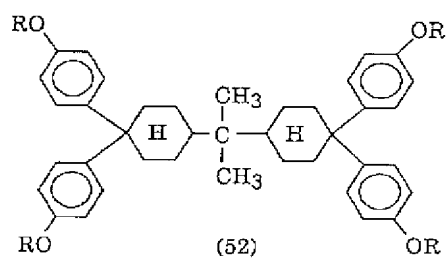


【 0 1 5 3 】

【 化 7 2 】

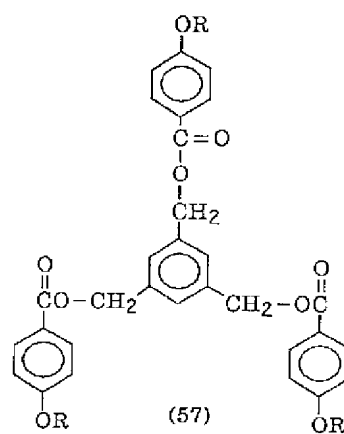
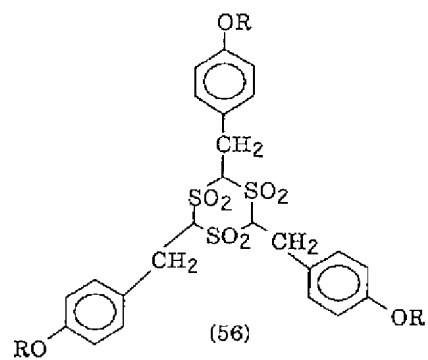
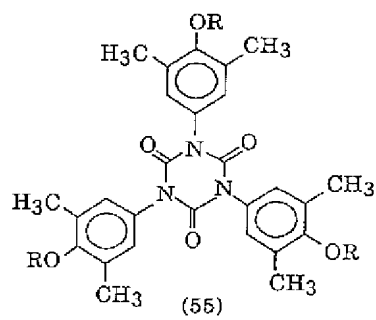
【 0 1 5 4 】

【 化 7 3 】



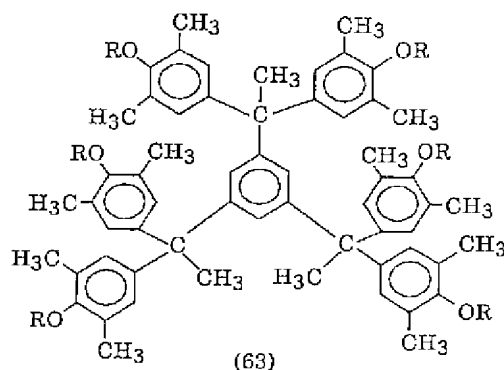
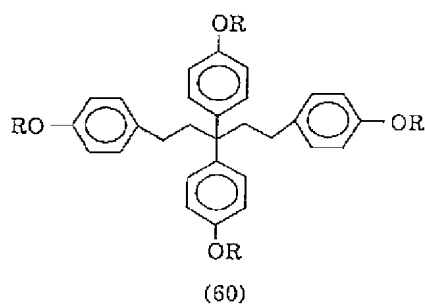
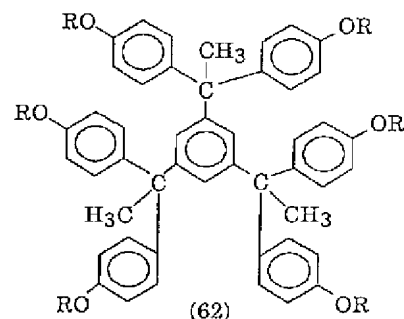
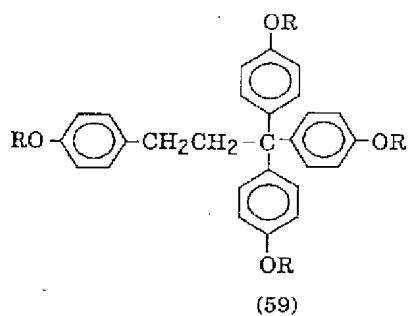
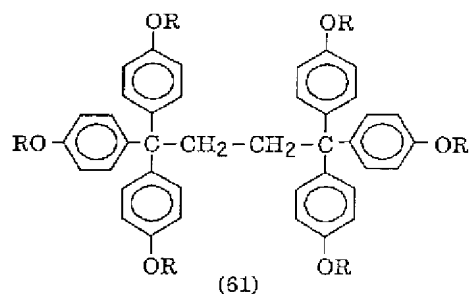
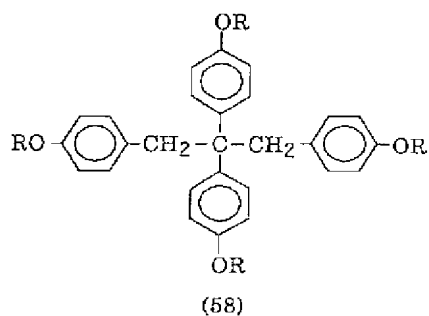
【 0155 】

【 化74 】



【 0156 】

【 化75 】



【0157】

【化76】

【0158】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、

【0159】

【化77】

$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$ 、
 $-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$ もしくは



【0160】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくても良い。

【0161】本発明において、上記溶解阻止化合物の添加量は、酸発生化合物、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせる場合、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲である。

【0162】〔VI〕本発明に使用されるその他の成分

本発明の感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0163】本発明で使用するフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効

果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0164】このフェノール化合物の好ましい添加量はアルカリ可溶性樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0165】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0166】レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトラール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0167】好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業株式会社製)、クリスタルバイオレット(CI42555)、メ

チルバイオレット(CI42535)、ローダミンB(CI45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等を挙げることができる。

【0168】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物をiまたはg線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p'-テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9,10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ1,2-ベンズアンスラキノ、3-メチル-1,3-ジアザ-1,9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1,2-ナフトキノ、3,3'-カルボニル-ビス(5,7-ジメトキシカルボニルクマリン)及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。また、これらの分光増感剤は、光源の遠紫外光の吸光剤としても使用可能である。この場合、吸光剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0169】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0170】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキ

シエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171, F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430, FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロノ、75, ノ、95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0171】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0172】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカ

リ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0173】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

〔合成例 1〕トリフェニルスルホニウムCl塩の45%水溶液19.9g（0.030モル）をイオン交換水200mlに溶解した。この溶液にハード型（分岐型）ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5g（0.030モル）のイオン交換水400ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた粘調固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに攪拌下投入して再晶析させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体15.5gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物（I-3）であることを確認した。

【0174】〔合成例 2〕合成例1のドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5g（0.030モル）の代わりに分岐型オクチルオキシベンゼンスルホン酸Na塩9.3g（0.030モル）を用い、その他は合成例1と同様にしてガラス状固体13.2gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物（I-10）であることを確認した。

【0175】〔合成例 3〕合成例1のドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5g（0.030モル）の代わりにジブチルナフタレンスルホン酸Na塩の40%水溶液25.7g（0.030モル）を用い、その他は合成例1と同様にしてガラス状固体14.8gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物（I-34）であることを確認した。

【0176】〔合成例 4〕ジフェニルヨードニウムCl塩9.5g（0.030モル）をイオン交換水200mlに溶解した。この溶液にハード型（分岐型）ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5g（0.030モル）のイオン交換水400ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた粘調固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに攪拌下投入して再晶析させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体14.5gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物（I-3）であることを確認した。

【0177】〔合成例 5〕合成例4のドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5g（0.030モル）の代わりに分岐型オクチルオキシナフタレンスルホン酸Na塩12.3g（0.030モル）を用い、その他は合成例4と同様にしてガラス状固体16.2gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物（I-3）

1)であることを確認した。

【0178】〔合成例 6〕4, 4'-ビス(tert-ブチルフェニル)ヨードニウムCl塩12.9g(0.030モル)をイオン交換水400mlに溶解した。この溶液に9, 10-n-ジブトキシ-2-アントラセンスルホン酸Na塩12.7g(0.030モル)のイオン交換水400ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに攪拌下投入して再晶析させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、粉体21.7gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物(II-41)であることを確認した。以下同様にして、本発明のスルホニウム、ヨードニウム化合物を合成した。

【0179】〔溶解阻止剤化合物の合成例-1〕 α , α' , α'' -トリリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン20gをテトラヒドロフラン400mlに溶解した。この溶液に窒素雰囲気下でtert-ブトキシカリウム14gを加え、室温にて10分間攪拌後、ジ-tert-ブチルジカーボネート29.2gを加えた。室温下、3時間反応させ、反応液を氷水に注ぎ、生成物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を更に水洗浄し、乾燥させた後溶媒を留去した。得られた結晶性の固体を再結晶後(ジエチルエーテル)、乾燥させ、化合物例(31: Rは全てtert-BOC基)25.6gを得た。

【0180】〔溶解阻止剤化合物の合成例-2〕 α , α' , α'' -トリリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン20gをジエチルエーテル400mlに溶解した。この溶液に窒素雰囲気下で3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン31.6g、触媒量の塩酸を加え、リフラックス下24時間反応させた。反応終了後、少量の水酸化ナトリウムを加え汙過した。汙液の溶媒を留去し、得られた生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、乾燥させ、化合物例(31: Rは総てTHP基)を得た。

【0181】〔溶解阻止剤化合物の合成例-3〕 α , α' , α'' -トリリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン19.2g(0.040モル)のN, N-ジメチルアセトアミド120ml溶液に、炭酸カリウム21.2g(0.15モル)、更にブromo酢酸tert-ブチル27.1g(0.14モル)を添加し、120℃にて7時間攪拌した。その後反応混合物を水1.5Lに投入し、酢酸エチルにて抽出した。硫酸マグネシウムにて乾燥後、抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(担体: シリカゲル, 展開溶媒: 酢酸エチル/n-ヘキサン=3/7(体積比))にて精製した結果淡黄色粘稠固体30gを得た。NMRにより、これが化合物例(31: Rは総て-CH₂COOC₄H₉

t基)であることを確認した。

【0182】〔溶解阻止剤化合物の合成例-4〕1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4"-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン42.4g(0.10モル)をN, N-ジメチルアセトアミド300mlに溶解し、これに炭酸カリウム49.5g(0.35モル)、及びブromo酢酸クミルエステル84.8g(0.33モル)を添加した。その後、120℃にて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2Lに投入し、酢酸にて中和した後、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮し、合成例[3]と同様に精製し、化合物例(18: Rは総て-CH₂COOC(CH₃)₂C₆H₅基)70gを得た。

【0183】〔溶解阻止剤化合物の合成例-5〕 α , α' , α'' , α''' , α'''' -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリエチルベンゼン14.3g(0.020モル)のN, N-ジメチルアセトアミド120ml溶液に、炭酸カリウム21.2g(0.15モル)、更にブromo酢酸tert-ブチル27.1g(0.14モル)を添加し、120℃にて7時間攪拌した。その後、反応混合物を水1.5Lに投入し、酢酸エチルにて抽出した。硫酸マグネシウムにて乾燥後、抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(担体: シリカゲル, 展開溶媒: 酢酸エチル/n-ヘキサン=2/8(体積比))にて精製した結果、淡黄色粉体24gを得た。NMRにより、これが化合物例(62: Rは総て-CH₂COOC₄H₉t基)であることを確認した。

【0184】〔溶解阻止剤化合物の合成例-6〕 α , α' , α'' -トリリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン20g(0.042モル)をテトラヒドロフラン(THF)400mlに溶解した。この溶液に窒素雰囲気下でtert-ブトキシカリウム9.3g(0.083モル)を加え、室温にて10分間攪拌後、ジ-tert-ブチルジカーボネート19.5g(0.087モル)を加えた。室温下、3時間反応させ、反応液を氷水に注ぎ、生成物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(担体: シリカゲル, 展開溶媒: 酢酸エチル/n-ヘキサン=1/5(体積比))にて分別精製した結果、化合物例(31: 2個のRはtert-BOC基、1個のRは水素原子)7gを得た。

【0185】〔溶解阻止剤化合物の合成例-7〕 α , α' , α'' -トリリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン48.1g(0.10モル)をジメチルアセトアミド300mlに溶解し、これに炭酸カリウム22.1g(0.16モル)、及びブromo酢酸tert-ブチル42.9g(0.22モル)を添加した。その後、120℃にて5時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2Lに投入し、酢酸にて中和した

後、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー（担体：シリカゲル、展開溶媒：酢酸エチル／*n*-ヘキサン＝1／5（体積比））にて分別精製した結果、化合物例（31：2個のRは $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9$ 基、1個のRは水素原子）10gを得た。

【0186】〔ポリマーの合成例-1〕21gのパラヒドロキシスチレンと11.5gの α -ブチルビニルエーテルを100mlのTHFに溶解し、そこへ p -トルエンスルホン酸0.005gを加え、室温にて24時間攪拌した。その反応液を水3リットルに投入し、析出した粉体をろ取、乾燥し、目的物（P-1）（重量平均分子量11,000）を得た。保護率は60%であった。

【0187】〔ポリマーの合成例-2〕21gのパラヒ

ドロキシスチレンと5.8gの α -ブチルビニルエーテル、及び0.86gの2,2-ビス（4-ヒドロキシクロヘキシル）プロパンを100mlのTHFに溶解し、そこへ p -トルエンスルホン酸0.005gを加え、室温にて24時間攪拌した。その反応液を水3リットルに投入し、析出した粉体をろ取、乾燥し、目的物（P-2）（重量平均分子量45,000）を得た。保護率は30%であった。

【0188】実施例1～15、及び比較例1～2
上記合成例で示した本発明の化合物を用いレジストを調製した。そのときの処方を下記表1に示す。

【0189】

【表1】

表 1

実施例	酸発生剤(PAG)			(MW)	樹 脂		溶解阻止剤、樹脂	有機塩基化合物 (B)		PAG/B(モル比)
1	I-3	0.10g	588	P-1	1.90g	-	B-3	0.008g	6.3	
2	I-10	0.10g	532	P-2	1.90g	-	B-3	0.008g	7.0	
3	I-21	0.10g	588	PHS/EES	1.90g	-	B-3	0.011g	4.5	
4	II-3	0.10g	606	PHS/THPS	1.90g	-	B-1	0.0022g	9.0	
5	II-11	0.10g	690	PHS/BES	1.90g	-	B-1	0.0011g	15.0	
6	II-12	0.10g	626	PHS/TBOMS	1.90g	-	B-2	0.0016g	20.0	
7	I-5	0.10g	532	P-1	1.60g	溶解阻止剤(18)0.30g	B-3	0.0022g	25.0	
8	I-14	0.10g	562	P-2	1.60g	溶解阻止剤(41)0.30g	B-4	0.0107g	3.0	
9	I-18	0.10g	764	PHS/EES	1.60g	溶解阻止剤(31)0.30g	B-1	0.0023g	7.0	
10	I-53	0.10g	492	PHS/THPS	1.60g	溶解阻止剤(7)0.30g	B-2	0.0041g	10.0	
11	I-56	0.10g	546	PHS/BES	1.60g	溶解阻止剤(16)0.30g	B-3	0.0032g	17.0	
12	II-35	0.10g	733	PHS/TBOMS	1.20g	溶解阻止剤(60)0.30g PHS/AcST 0.40g	B-4	0.0035g	7.0	
13	I-3	0.10g	588	-	溶解阻止剤(60)0.50g PHS/St 1.40g	B-1	0.0030g	7.0		
14	I-10	0.10g	532	-	溶解阻止剤(62)0.50g PHS/St 1.40g	B-2	0.0054g	7.0		
15	I-21	0.10g	588	-	溶解阻止剤(18)0.50g PHS/OHS 1.40g	B-3	0.0072g	7.0		
比較例										
1	(C)	0.10g	412	PHS/EES	1.90g	-	B-2	0.0243g	2.0	
2	(D)	0.10g	606	PHS/EES	1.90g	-	B-3	0.0015g	33.0	

【0190】表1において使用した略号は下記の内容を表す。

<ポリマー> () 内はモル比

PHS/EES p -ヒドロキシスチレン／ p -(1-エトキシエトキシ)スチレン共重合体(70/30) (重量平均分子量21,000)

PHS/BES p -ヒドロキシスチレン／ p -(1-*tert*-ブトキシエトキシ)スチレン共重合体(70/30) (重量平均分子量22,000)

PHS/TBOMS p -ヒドロキシスチレン／*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシスチレン共重合体(80/20) (重量平均分子量20,000)

PHS/THPS p -ヒドロキシスチレン／ p -(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン共重合体(70/30) (重量平均分子量22,000)

PHS/St p -ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体(85/15) (重量平均分子量35,000)

PHS/AcST p -ヒドロキシスチレン／ p -アセトキシスチレン共重合体(80/20) (重量平均分子量20,000)

PHS/OHS p -ヒドロキシスチレン／*o*-ヒドロキシスチレン共重合体

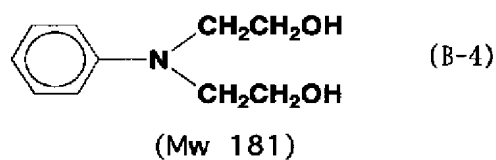
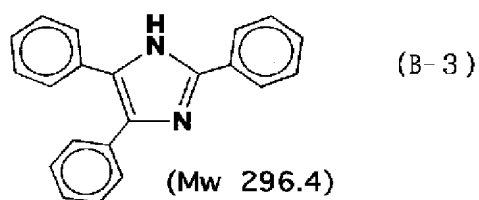
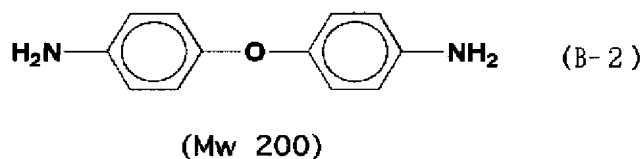
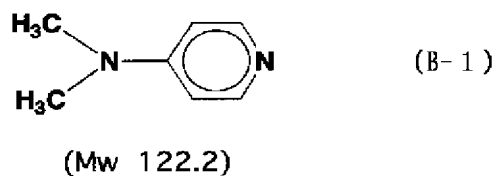
(80/20)

(重量平均分子量32,000)

【0191】＜有機塩基性化合物＞

【化78】

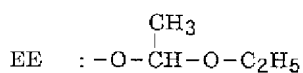
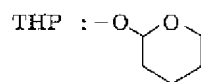
【0192】



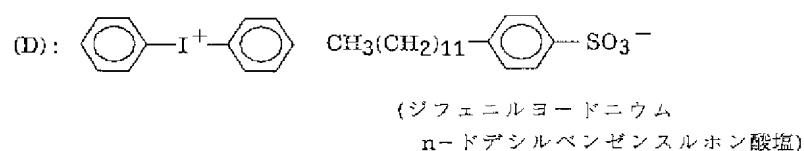
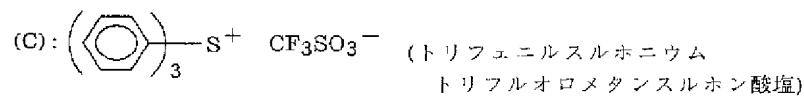
【0193】＜溶解阻止剤中酸分解性基＞

【化79】

【0194】

TBOC: $-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$ TBE : $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$ 

[比較例の化合物]



【0195】〔感光性組成物の調製と評価〕表1に示す各素材に、プロピレングリコールモノメチルエーテルア

セテート9.5gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。このレジスト溶液

を、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、110℃90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.83 μ mのレジスト膜を得た。このレジスト膜に、248nmKrFエキシマレーザーステツパー（NA=0.42）を用いて露光を行った。露光直後にそれぞれ100℃の真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、ただちに2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンのプロファイル、感度、解像力を各々下記のように評価し、比較した。その結果を下記表2に示す。

【0196】〔感度〕感度は0.40 μ mのマスキパタ

表 2

実施例	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (μ m)	露光直後及び2時間後加熱での線幅変化 (%)
1	25	0.30	1.2
2	30	0.30	1.1
3	52	0.30	1.4
4	28	0.30	1.5
5	20	0.30	2.7
6	16	0.32	3.8
7	14	0.32	3.0
8	59	0.30	2.1
9	31	0.30	2.2
10	27	0.30	1.9
11	22	0.31	1.4
12	26	0.30	2.3
13	25	0.30	1.3
14	28	0.30	2.1
15	24	0.30	1.7
比較例1	95	0.35	1.8
比較例2	12	0.35	19.2

【0199】表2の結果から本発明のレジストは、良好なプロファイルと高感度、高解像力を有し、且つ比較例1～2に対し露光後経時でのパターンの線巾変化の小さいポジ型感光性組成物であることがわかる。

【0200】

ーンを再現する露光量をもって定義した。

〔解像力〕解像力は0.40 μ mのマスキパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。

【0197】〔線幅変化〕更に同様にして露光後2時間経時した後、上記の通り加熱し、ただちに2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド（TMAH）水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られた0.35 μ mのマスキパターンの線巾を測り、露光直後での値からの変化率を計算した。その結果を表2に示す。

【0198】

【表2】

【発明の効果】本発明の化学増幅型のポジ型感光性組成物により、良好なプロファイルと高感度、高解像力を有し、露光後経時での性能変化の少ないポジ型感光性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 児玉 邦彦
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内